

Friedrich-Schiller-Universität Jena

Physikalisch-Astronomische Fakultät

Institut für Festkörperphysik

AG Angewandte Physik/Festkörperphysik



Bachelorarbeit

Photooxidation von Rubren

Eingereicht am 20. September 2012 von Tobias Hümpfner  
geboren am 21. Mai 1987 in Haßfurt

1. Gutachter: Prof. Dr. Torsten Fritz
2. Gutachter: Dr. Roman Forker

## **Selbstständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der genannten Quellen angefertigt habe.

Jena, 20. September 2012

Tobias Hümpfner

## **Bibliothekserklärung**

Seitens des Verfassers bestehen keine Einwände, die vorliegende Bachelorarbeit für die öffentliche Nutzung in der Thüringer Universitäts- und Landesbibliothek zur Verfügung zu stellen.

Jena, 20. September 2012

Tobias Hümpfner

## Danksagung

Ich bedanke mich bei Prof. Dr. Torsten Fritz, der es mir ermöglicht hat, an diesem sehr interessanten Thema zu arbeiten.

Besonderer Dank gilt meinem Betreuer Dr. Roman Forker, der viel Zeit aufgewendet hat, mich an dem experimentellen Aufbau einzuarbeiten und bei Fragen und Problemen stets ein offenes Ohr hatte.

Weiterer Dank gilt der gesamten Arbeitsgruppe für das sehr angenehme Arbeitsklima und die stetige Unterstützung bei Problemen und Fragen.

Insbesondere möchte ich den Doktoranden Marco Grünewald und Matthias Meißner für die Unterstützung bei den einzelnen Experimenten danken.

Außerdem möchte ich mich bei Enrico Fumagalli bedanken, mit dessen Hilfe ich meine Fähigkeiten am AFM sehr verbessern konnte und der mich bei der Interpretation der gemessenen Daten unterstützte.

Zudem möchte ich mich noch bei Uwe Eberhardt bedanken, der mich bei der Planung und Realisierung des Spiegelhalters für den optischen Messaufbau unterstützte.

Letztlich möchte ich meiner Familie und meinen Freunden danken, die mich seelisch und moralisch während dieser Zeit unterstützt haben.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>2</b>
2.1. Rubren . . . . .	2
2.2. Photooxidation von Rubren . . . . .	2
2.3. Epitaktisches Wachstum organischer Schichten . . . . .	4
<b>3. Experimentelle Technik</b>	<b>6</b>
3.1. Ultrahochvakuum (UHV) . . . . .	6
3.2. Organische Molekularstrahlepitaxie (OMBE) . . . . .	6
3.3. Rasterkraftmikroskopie (AFM) . . . . .	6
3.3.1. Kraftsensor . . . . .	7
3.3.2. Messung der Auslenkung . . . . .	7
3.3.3. Modi . . . . .	8
3.4. Differentielle Reflexionsspektroskopie (DRS) . . . . .	8
3.5. Optischer Aufbau zur Beobachtung des Oxidationsprozesses . . . . .	9
<b>4. Experimentelle Details</b>	<b>11</b>
4.1. Der Rubren-Einkristall . . . . .	11
4.2. Aufdampfung von Rubren . . . . .	11
4.3. AFM-Messung am Rubren-Einkristall . . . . .	11
4.4. Heizen der Probe . . . . .	13
4.5. Photooxidation des Rubren-Films . . . . .	13
<b>5. Auswertung und Diskussion</b>	<b>15</b>
5.1. Wachstum von Rubren auf Rubren-Einkristall . . . . .	15
5.1.1. Der Rubren-Einkristall . . . . .	15
5.1.2. Aufdampfen von Rubren auf Rubren-Einkristall . . . . .	16
5.1.3. Heizen der Probe . . . . .	18
5.1.4. Geheiztes Aufdampfen . . . . .	22
5.2. (Photo-)Oxidation des Rubren-Einkristalls . . . . .	24
5.2.1. Oxidationsversuch mit optischem Messaufbau und reinem Sauerstoff . . . . .	24
5.2.2. Oxidationsversuch mit höherer Lichtintensität und reinem Sauerstoff . . . . .	25
5.2.3. Oxidationsversuch mit UV-Licht und reinem Sauerstoff . . . . .	26
5.2.4. Oxidationsversuch mit UV-Licht und Luft . . . . .	27
5.3. Metastabilität des oxidierten Zustandes . . . . .	29
5.4. Oxidationsversuch bei Dunkelheit mit Luft . . . . .	31
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>32</b>
<b>Literatur</b>	<b>33</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>34</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>35</b>
A.1. Technische Zeichnung zum optischen Messaufbau . . . . .	35
A.2. Temperaturkalibrierung für den Heizvorgang . . . . .	36

## 1. Aufgabenstellung

In den letzten Jahren ist das Interesse an organischen Halbleitern, die sich zur Herstellung von elektronischen Bauteilen eignen, gestiegen. Diese sollen vor allem in organischen Leuchtdioden (OLEDs<sup>1</sup>), organischen Feldeffekttransistoren (OFETs) oder auch Solarzellen zum Einsatz kommen. Einer dieser Stoffe, der sich für diese Anwendungen eignet, ist Rubren ( $C_{42}H_{28}$ , 5,6,11,12-Tetraphenyltetracen). Diesem Stoff gilt besonderes Interesse, da er in einkristalliner Form die größte Ladungsträgermobilität unter den organischen Halbleitern aufweist [1]. Diese erreicht einen Spitzenwert für den p-Leitungsmechanismus von  $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [2]. In Abb. 1 ist eine OLED gezeigt, in der Rubren verwendet wird. Allerdings wird hier das Rubren nicht zum Leuchten gebracht, sondern ist ausschließlich für den Ladungsträgertransport nötig.

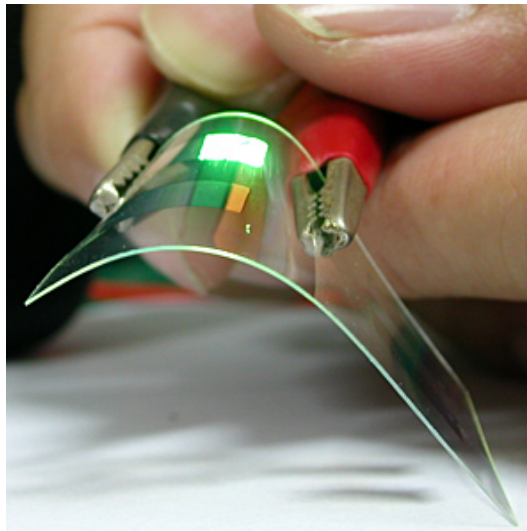


Abbildung 1: Anwendungsbeispiel von Rubren in einer Organischen Leuchtdiode [3].

Rubren unterliegt jedoch einem Oxidationsprozess, der die Funktion dieser Bauteile negativ beeinflusst. Die elektronische Leitfähigkeit nimmt aufgrund dessen sehr stark ab [1]. Zudem läuft dieser Prozess innerhalb von wenigen Stunden ab, was bezogen auf die Lebensdauer solcher Bauelemente eine sehr kurze Zeitspanne ist.

Um einen Beitrag zur Verbesserung solcher Bauelemente zu leisten, wird in dieser Arbeit der Prozess der (Photo-)Oxidation von Rubren unter kontrollierten Bedingungen untersucht. Dazu sollen zunächst Rubren-Filme hergestellt werden, die zur Oxidation geeignet sind. Anschließend soll versucht werden, diese Filme unter verschiedenen Bedingungen zu oxidieren. Daraufhin werden die entstandenen Filme mittels verschiedener Messmethoden untersucht und mögliche oxidierte Bereiche nachgewiesen.

---

<sup>1</sup>engl.: organic light emitting diodes

## 2. Grundlagen

### 2.1. Rubren

Rubren ( $C_{42}H_{28}$ , 5,6,11,12-Tetraphenyltetracen, Strukturformel in Abbildung 2) gehört zu einer Gruppe organischer Moleküle, welche Anwendung in organischen LEDs, organischen Feldeffekttransistoren und Hybridsolarzellen finden [4].

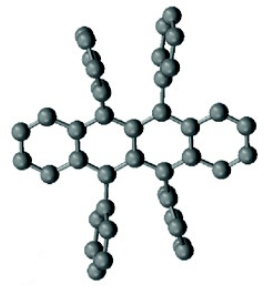


Abbildung 2: Strukturformel von Rubren [1].

Die Grundstruktur des Rubren-Moleküls bildet das Tetracene, welches aus vier aneinandergereihten Benzol-Ringen besteht. An den innen liegenden Benzol-Ringen sind jeweils zwei Phenylgruppen angebracht, die auch jeweils aus einem Benzol-Ring, jedoch mit einer zusätzlichen  $C - C$ -Einfachbindung bestehen. Wie in Abb. 2 zu erkennen, sind die Phenylgruppen um ca.  $90^\circ$  gedreht und zusätzlich leicht nach außen verkippt.

Die Rubren-Moleküle ordnen sich in einem orthorhombischen Gitter an, sodass sich vier Moleküle in einer Einheitszelle befinden [2, 5]. Nach Weinberg-Wolf *et al.* [5] besitzt die Einheitszelle nach der  $Cmca$ -Notation die folgenden Gitterkonstanten:

$$a = 26,901 \text{ \AA}$$

$$b = 7,187 \text{ \AA}$$

$$c = 14,430 \text{ \AA}$$

Daraus folgend wird für die Höhe einer Monolage, bestehend aus aufrecht stehenden Rubren-Molekülen, ein Wert von

$$h_s = 1,345 \text{ nm}$$

erwartet, wobei dieser gerade der halben Länge der a-Achse des orthorhombischen Gitters entspricht. Die halbe Länge der c-Achse, also

$$h_l = 0,722 \text{ nm}$$

gibt dann gerade die Höhe einer Monolage bestehend aus liegenden Rubren-Molekülen an.

Rubren besitzt unter den organischen Halbleitern nach Fumagalli *et al.* [1] die größte Ladungsträgermobilität für Löcher. Für den p-Leitungsmechanismus werden Spitzenwerte von  $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  erreicht. [2] Die Bandlücke des organischen Halbleiters beträgt bei Raumtemperatur  $2,21 \text{ eV}$  [5].

### 2.2. Photooxidation von Rubren

Der Stoff Rubren oxidiert bei vorhandenen Sauerstoffmolekülen nicht. Erst durch die Einwirkung von Licht kommt es zur Oxidation. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Orbitale von Rubren und Sauerstoff nicht stark genug überlappen, um von selbst eine Bindung einzugehen. Es ist also

zusätzliche Energie nötig, um die Potentialbarriere für die Reaktion zu überwinden. Diese Energie lässt sich durch Licht, welches auf das Molekül einwirkt, aufbringen. Das Licht ist jedoch nur zur Anregung dieses Prozesses nötig. Ist der Prozess einmal angeregt, so läuft dieser auch bei Dunkelheit weiter [1]. Dies lässt auf einen Energieaustausch der Moleküle untereinander schließen.

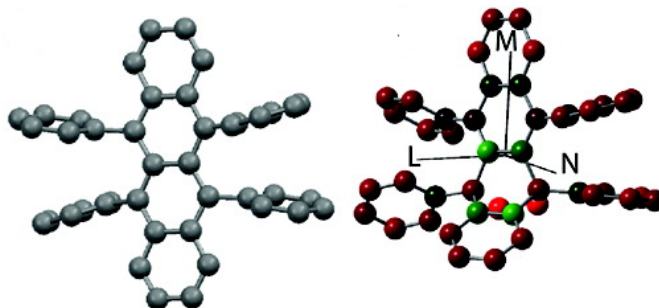


Abbildung 3: Strukturformel von Rubren (links) und oxidiertem Rubren (rechts) [1].

Das Hauptprodukt, welches bei der Oxidation von Rubren entsteht, ist das sogenannte Rubren-endoperoxid<sup>2</sup> ( $C_{42}H_{28}O_2$ ). Es entsteht dadurch, dass einer der innen liegenden Benzol-Ringe aufbricht und sich an diesen zwei Sauerstoffatome, die in Abb. 3 rot dargestellt sind, anlagern. Dadurch verändert sich sowohl die Molekülgröße als auch die elektronische Struktur des Stoffes. Dies erlaubt einen Nachweis der Oxidation mittels Raster-Kraft-Mikroskopie, welche später näher erläutert wird.

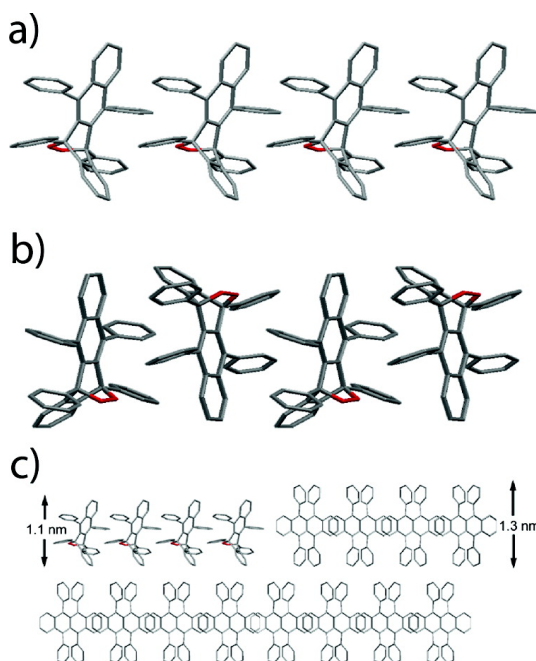


Abbildung 4: Modell der Anordnung der oxidierten Rubren-Moleküle [1].

Das Modell nach Fumagalli *et al.* [1] zeigt in 4a und 4b die verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten der oxidierten Rubren-Moleküle. In Abb. 4c ist modellhaft dargestellt, dass sich die Molekülhöhe um ca. 0,2 nm verringert und somit für spätere Messungen eine Stufenhöhe von 1,1 nm für das oxidierte Molekül erwartet werden kann.

Eine weitere Methode, die Oxidation von Rubren nachzuweisen, besteht darin, die Veränderungen der optischen Eigenschaften zu messen.

<sup>2</sup>lang: 5,6,11,12-Tetraphenyltetracenendoperoxid

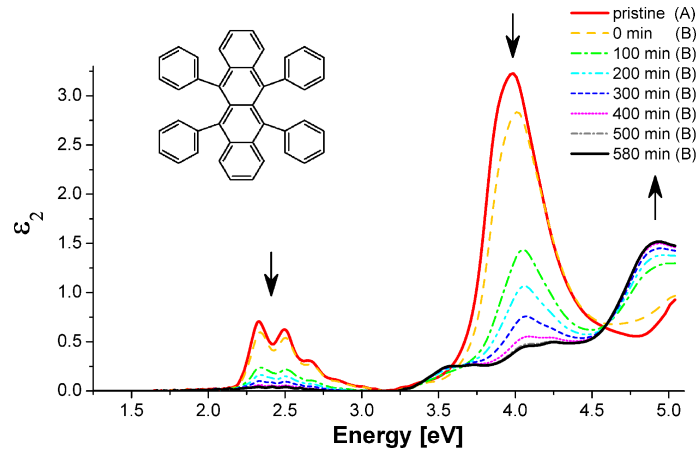


Abbildung 5: Dielektrische Funktion  $\epsilon_2$  eines Rubren-Films während der Photooxidation [4].

In einer Studie von Kytka *et al.* [4] wird die Veränderung der optischen Eigenschaften gezeigt (Abb. 5). Bei diesem Experiment wurde die Vakuumkammer mit Luft bis zu einem Druck von 40 mbar geflutet. Als Lichtquelle wurde eine Xenon-Lampe verwendet, die einen hohen UV-Anteil aufweist. Die Aufnahme des Spektrums erfolgte mittels Ellipsometrie.

Es zeigt sich, dass die Absorption, die proportional zum Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_2$  ist, in den Bereichen um 2,5 eV und 4,0 eV stark abnimmt. Im höheren UV-Bereich ist hingegen eine Zunahme der Absorption zu beobachten. Diese Veränderungen der optischen Eigenschaften sind ein weiterer Nachweis für die Oxidation von Rubren. Die veränderte Absorption des Rubren-endoperoxids ist dadurch zu erklären, dass das aromatische Grundgerüst des Tetracen-Kerns durch die chemische Bindung des Sauerstoffs aufgebrochen wird, d.h. das konjugierte  $\pi$ -Elektronensystem wird verkleinert. Die Ausdehnung des  $\pi$ -Systems bestimmt jedoch maßgeblich den HOMO<sup>3</sup>-LUMO<sup>4</sup>-Abstand, was hier zu einer optischen Absorption bei deutlich höheren Energien führt.

### 2.3. Epitaktisches Wachstum organischer Schichten

Wächst ein Kristall auf einem Substrat, sodass die primitiven Gittervektoren des Substrates und des Kristalls in einer festen Beziehung zueinander stehen, so spricht man von Epitaxie. Der Zusammenhang der Gittervektoren von Substrat und des aufgetragenen Adsorbates lässt sich mit Hilfe der Epitaxiematrix  $C$  beschreiben, die wie folgt definiert ist:

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = C \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{21} & C_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} \quad (1)$$

Nach Hooks *et al.* [6] und Mannsfeld *et al.* [7] unterscheidet man vier Formen der Epitaxie, die sich wie folgt charakterisieren lassen:

- **Point-on-Point Epitaxie**

Diese Form der Epitaxie liegt vor, wenn jeder Gitterpunkt des Adsorbates auf einem Gitterpunkt des Substrates liegt. In der Epitaxiematrix sind hierbei alle Einträge  $C_{ij}$  ganzzahlig. Dieser Typ wird oft als kommensurable Epitaxie bezeichnet.

- **Point-on-Line (Coincidence I) Epitaxie**

Alle Moleküle der aufgetragenen Schicht liegen auf primitiven Gitterlinien des Substrates, also auf Linien in [01]- oder [10]-Richtung. In der Epitaxiematrix macht sich dies dadurch bemerkbar, dass eine Spalte ausschließlich ganzzahlige Einträge enthält.

<sup>3</sup>engl.: highest occupied molecular orbital

<sup>4</sup>engl.: lowest unoccupied molecular orbital

- **Coincidence II-Epitaxie**

Nur ein Teil der Gitterpunkte des Adsorbates liegen auf Gitterpunkten des Substrates. Das bedeutet, dass das Adsorbat eine Superzelle bildet, dessen Ecken auf Gitterpunkten des Substrates liegen. Alle Matrixelemente  $C_{ij}$  sind bei dieser Form der Epitaxie rationale Zahlen, wobei keine Spalte mit ganzzahligen Einträgen enthalten sein muss.

- **Line-on-Line Epitaxie**

Liegen alle Moleküle - im Gegensatz zur Point-on-Line Epitaxie - nicht auf primitiven Gitterlinien, sondern auf beliebigen Gitterlinien, so spricht man von der Line-on-Line Epitaxie. Diese Epitaxieform lässt sich jedoch nicht direkt anhand der Epitaxiematrix ablesen.

Alle Formen der Epitaxie zeichnen sich dadurch aus, dass es durch die strukturierte Anordnung der Adsorbatschichten zu einem Energiegewinn kommt. Der Energiegewinn wird i. Allg. auf den Fall bezogen, dass keine Epitaxie vorliegt.

### 3. Experimentelle Technik

#### 3.1. Ultrahochvakuum (UHV)

Charakteristisch für ein Ultrahochvakuum (UHV) sind Drücke im Bereich von  $10^{-7}$  bis  $10^{-12}$  mbar. Um diese Drücke in einem Rezipienten zu erreichen, sind mehrere Pumpstufen nötig. Im hier verwendeten Versuchsaufbau wird die erste Pumpstufe durch eine Drehschieberpumpe realisiert. Diese erreicht ein Vorvakuum von ca.  $10^{-3}$  mbar. Zusätzlich werden als zweite Pumpstufe Turbomolekularpumpen hinzugefügt, wodurch Drücke im UHV-Bereich erreichbar sind. Da diese beiden Pumpentypen bewegliche Teile besitzen, die Schwingungen auf die Messapparatur übertragen, sind weiterhin noch Ionengetterpumpen vorhanden, die es ermöglichen, ein UHV aufrecht zu erhalten und dabei ohne bewegliche Teile auskommen. Vor allem bei Kammern mit großen Volumina ist es zusätzlich nötig, die Kammer auszuheizen, um auch Adsorbate an den Innenwänden der Kammer zu lösen. Dadurch verbessert sich das Vakuum meist um weitere zwei bis drei Größenordnungen.

#### 3.2. Organische Molekularstrahlepitaxie (OMBE)

Mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie lassen sich kristalline Schichten besonders hoher Reinheit und Qualität herstellen. Dies geschieht auf ebenfalls kristallinen Substraten. Zur Vermeidung von Verunreinigungen setzt dieser Prozess ein Ultrahochvakuum voraus. Eine Effusionszelle, in welcher sich das Material befindet, das auf die Oberfläche des Substrates gebracht werden soll, wird durch eine Wendel erhitzt. Dadurch entsteht ein Teilchenstrahl, der nach dem Öffnen des Shutters zum Substrat gelangt, wo die Moleküle an der Oberfläche des Substrates adsorbieren. Dies geschieht aufgrund verschiedener Wechselwirkungsmechanismen, wobei hauptsächlich Van der Waals-Kräfte für die Bindung der Moleküle an der Oberfläche verantwortlich sind [8].

Standardmäßig werden als Effusionzellen Bornitrid-Tiegel verwendet, welche allerdings für das Verdampfen von Rubren nicht geeignet sind. Nach Aussage von Enrico Fumagalli erzielt man weit bessere Ergebnisse mit der Verwendung eines Quarzglas-Tiegels, weshalb zur Durchführung der Experimente in dieser Arbeit ein solcher Tiegel angefertigt und verwendet wurde.

#### 3.3. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM) ist eine Messmethode, die es erlaubt, Oberflächen abzubilden, wobei bei guter Einstellung der Anlagenparameter molekulare Auflösung erreicht werden kann. Der prinzipielle Aufbau ist in Abb. 6 dargestellt.

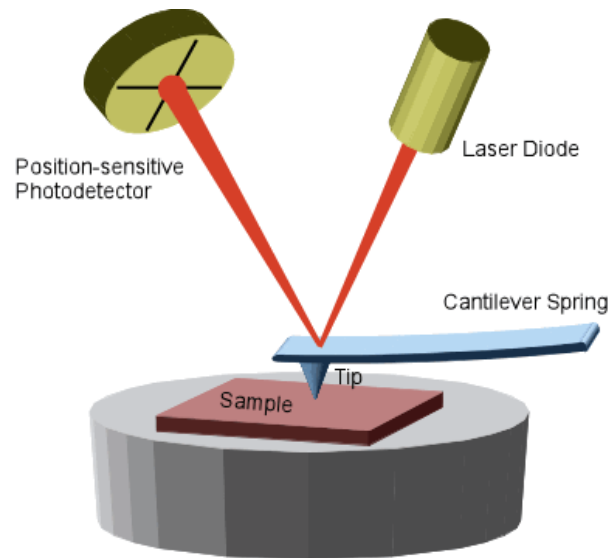
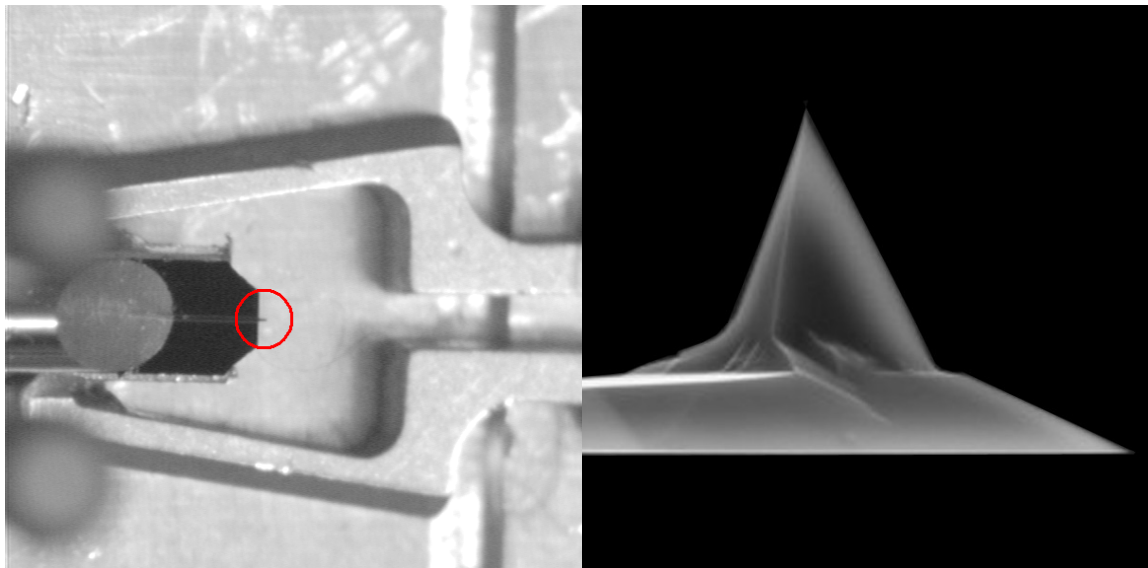


Abbildung 6: Schematischer Aufbau eines AFM [9].

### 3.3.1. Kraftsensor

Der Kraftsensor, der bei der Raster-Kraft-Mikroskopie häufig verwendet wird, besteht aus einem Cantilever, an dessen einem Ende eine scharfe Spitze angebracht ist. Eine vergrößerte Aufnahme eines Kraftsensors ist in Abbildung 7 dargestellt.



(a) Spitzenhalterung mit Cantilever im rot markierten Bereich. (b) Spitze an der Unterseite des NSG10 Cantilevers [10].

Abbildung 7: Vergrößerte Aufnahme des Kraftsensors zur AFM-Messung.

### 3.3.2. Messung der Auslenkung

Beim Abfahren der Probe wird die Auslenkung des Cantilevers je nach verwendetem Modus durch Wechselwirkungen mit der Probenoberfläche beeinflusst. Diese Auslenkung lässt sich mit Hilfe einer optischen Messmethode, wie in Abbildung 6 dargestellt, ermitteln.

Ein Lichtstrahl, der von einer Leuchtdiode (LED) ausgesendet wird, trifft auf die Rückseite des Cantilevers. Der dort reflektierte Strahl trifft auf einen positionssensitiven Detektor (PSD), an welchem die Auslenkung des Lichtstrahls gemessen werden kann. Aus der Auslenkung des



auftreffenden Lichtstrahls am PSD lässt sich auf die Auslenkung des Cantilevers bei der Wechselwirkung mit der Probe schließen. Der PSD wird meist durch eine Vier-Quadranten-Diode realisiert.

### 3.3.3. Modi

Das AFM kann in zwei Modi, im Kontakt-Modus sowie im Nicht-Kontakt-Modus betrieben werden. Beim Kontakt-Modus befindet sich die Messspitze in mechanischem Kontakt zur Probe. Der Cantilever wird dann z.B. mit konstanter Kraft auf die Probenoberfläche gepresst, sodass die Trägerbiegung gleich bleibt. Ein Regelkreis steuert dann mit Hilfe eines Piezokristalls die Höhe des Trägers, wodurch sich ein Abbild der Topographie der Probe ergibt. Für die hier durchzuführenden Untersuchungen ist dieser Modus jedoch unbrauchbar, da die Spitze des Kraftsensors die Rubrenschicht wegschieben könnte und sich Rubrenmoleküle vermehrt an die Spitze heften könnten. Dies würde eine Abbildung der Molekülschicht stark beeinträchtigen.

Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit auf den Nicht-Kontakt-Modus zurückgegriffen. Dabei befindet sich die Messspitze in einem Abstand von 10 – 100 nm von der Probenoberfläche. Der Cantilever wird zusätzlich durch den Piezokristall in Schwingung versetzt, sodass der Träger nahe seiner Resonanzfrequenz schwingt. Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probenoberfläche durch Van-der-Waals- und elektromagnetische Kräfte beeinflussen dann die Resonanzfrequenz [11].

Bei der hier verwendeten Messmethode werden sowohl die Phase als auch die Amplitude konstant gehalten. Die Phase wird dann bei 90° Phasenverschiebung gehalten, sodass der Cantilever genau bei der jeweiligen Resonanzfrequenz schwingt, die sich aus der Resonanzfrequenz des Cantilevers und der Wechselwirkung mit der Probe ergibt. Die Amplitude der Anregung der Schwingung durch den Piezokristall wird so variiert, dass zusätzlich auch die Schwingungsamplitude des Cantilevers konstant bleibt. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass die Messung dadurch unabhängig vom Qualitätsfaktor  $Q$  des Cantilevers ist, da dieser bei verschiedenen Drücken stark unterschiedlich ist.

Die aktuelle Frequenzverschiebung zur Resonanzfrequenz ist ein Maß für den Abstand zwischen Probe und Spitze des Cantilevers. Diese wird in einen Regelkreis eingegeben und dadurch der Abstand der Spitze zur Probe geregelt, bis der Cantilever wieder mit der Resonanzfrequenz schwingt [12, 13]. Man erhält dadurch drei verschiedenen Bilder:

- **Topographie-Bild**  
Zeigt die Topographie der Probenoberfläche, durch Auftragen der Auslenkung des Piezokristalls an der jeweiligen Probenposition.
- **Dissipations-Bild**  
Ist ein Maß für die Federkonstante bzw. den Qualitätsfaktor des Cantilevers an der jeweiligen Probenposition. Da sich diese Werte für unterschiedliche Probenmaterialien unterscheiden, können damit Materialübergänge beobachtet werden, auch wenn kein Topographie-Kontrast vorhanden ist.
- **$\Delta f$ -Bild**  
Gibt an, wie stark die aktuelle Frequenz von der Resonanzfrequenz abweicht und gibt somit Auskunft über die Trägheit der Regelung im Messsystem.

## 3.4. Differentielle Reflexionsspektroskopie (DRS)

Die Differentielle Reflexionsspektroskopie stellt eine zerstörungsfreie Methode dar, um *in situ* Informationen über die Oberflächenchemie einer Probe zu erhalten. Dazu werden relative Änderungen der Reflexion während des Schichtwachstums an der Oberfläche der Probe detektiert.

Das DRS wird nach Forker *et al.* [14] gemäß Gleichung 2 berechnet. Dabei bedeutet  $R(d)$  die Reflexion bei einer gewissen Schichtdicke  $d$ , während  $R_0$  die Reflexion ohne die aufgebrachte Schicht darstellt.

$$DRS = \frac{R(d) - R_0}{R_0} \quad (2)$$

Der experimentelle Aufbau zur DRS-Messung ist in Abb. 8 zu sehen. Die Probe muss mittels des Manipulators in den Strahlengang gebracht werden, wobei darauf zu achten ist, dass der von der Probe reflektierte Strahl genau der optischen Achse der nachfolgenden optischen Elemente folgt. [8] Diese Bauteile fokussieren den Strahl auf den Eintrittsspalt eines Spektrometers, in dem dieser spektral zerlegt und detektiert werden kann.

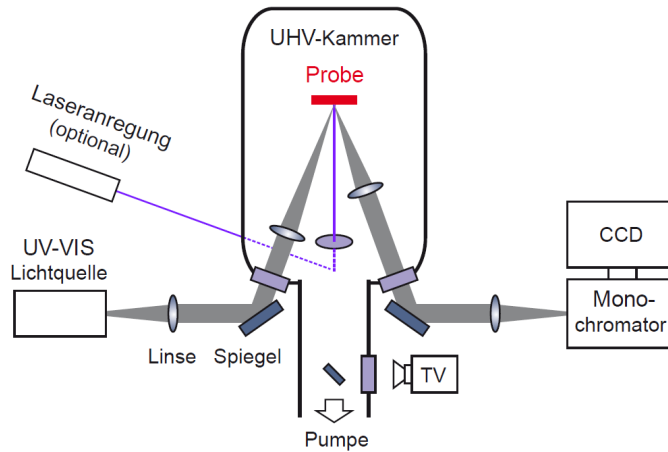


Abbildung 8: Experimenteller Aufbau zur DRS-Messung [14].

### 3.5. Optischer Aufbau zur Beobachtung des Oxidationsprozesses

Zur optischen Spektroskopie des Oxidationsprozesses wurde im Zuge dieser Arbeit ein Aufbau entwickelt, der es erlaubt, die Veränderung der optischen Eigenschaften während der Oxidation sowohl in Transmission als auch in Reflexion zu messen. Die Halterung für die Spiegel wurde von der Werkstatt nach den technischen Zeichnungen, die in Anhang A.1 zu finden sind, eigens hergestellt. Die Schwierigkeit bestand darin, die Spiegel so anzuordnen, dass Eintritts- und Austrittsstrahl durch das begrenzte Schleusenfenster hindurch fallen. Zusätzlich muss aber noch genug Platz zum unteren Spiegel sein, um die Probe mittels Schubstange in die dafür vorgesehene Öffnung transferieren zu können.

Der schematische Aufbau der Messanordnung in Reflexions- bzw. Transmissionsgeometrie ist in den folgenden Bildern dargestellt.

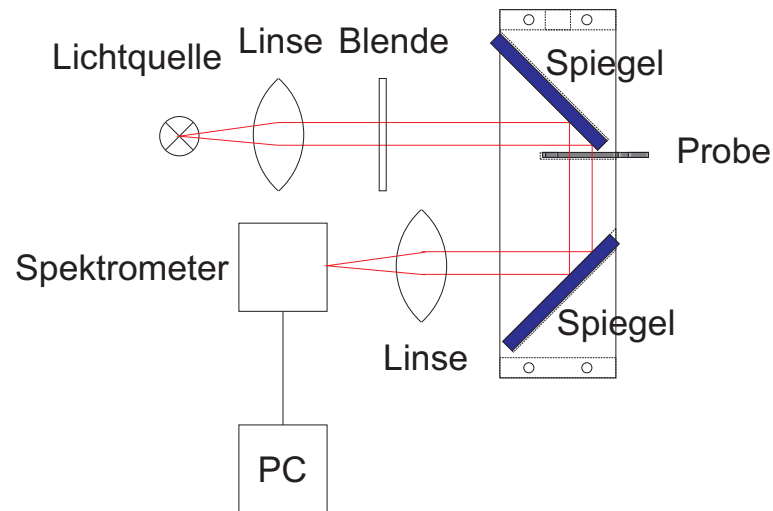


Abbildung 9: Aufbau zur Beobachtung des Absorptionsverhaltens bei der Photooxidation von Rubren.

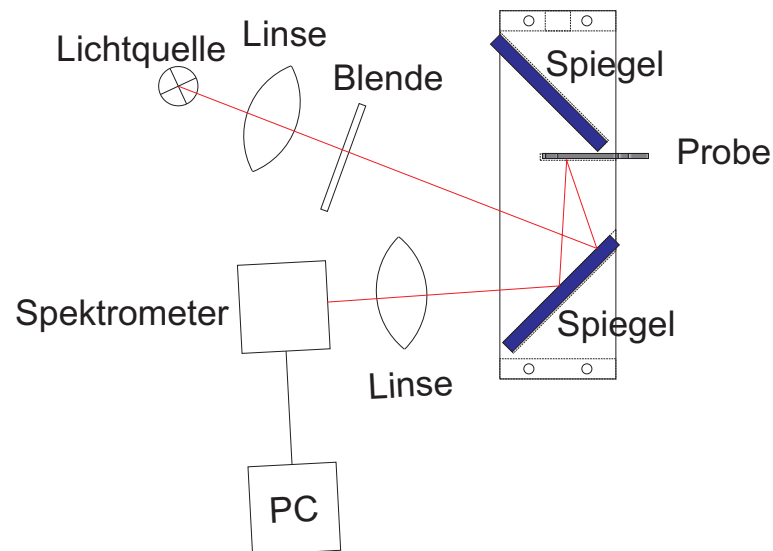


Abbildung 10: Aufbau zur Beobachtung des Reflexionsverhaltens bei der Photooxidation von Rubren.

Als Lichtquelle wird hier eine Deuterium-Lampe verwendet. Das Licht wird in einen Lichtwellenleiter eingekoppelt. Das Ende dieses Leiters dient als gute Approximation einer Punktlichtquelle, deren Licht durch die nachfolgende Linse zu einem kollimierten Strahl, also zu einer ebenen Wellenfront wird. Die Blende stellt sicher, dass der Durchmesser des Strahls nicht größer als die Abmessungen des Kristalls ist. Die beiden Spiegel sorgen dafür, dass das Lichtbündel innerhalb der Schleuse auf die Probe trifft und auch die Schleuse wieder verlassen kann. In Reflexionsgeometrie geschieht dies ausschließlich über den unteren der beiden Spiegel. Anschließend wird das Lichtbündel mittels einer Linse auf den Eintrittsspalt des Spektrometers fokussiert, wo es detektiert werden kann.

## 4. Experimentelle Details

### 4.1. Der Rubren-Einkristall

Der hier verwendete Einkristall wurde nicht selbst hergestellt, sondern stammt von einer Arbeitsgruppe der Universität Mailand. Dort wurde der Kristall mittels organischer Gasphasen-Epitaxie (OVPE<sup>5</sup>) gezüchtet. Diese Methode ermöglicht die Herstellung von Kristallen in einer Größe, wie sie mittels organischer Molekularstrahl-Epitaxie, die in den hier durchgeführten Experimenten verwendet wird, nicht möglich ist.

### 4.2. Aufdampfung von Rubren

Aufgrund der Knappheit der einkristallinen Proben, die nach erfolgreicher Oxidation wahrscheinlich so verändert wären, dass sie für weitere Oxidationsversuche nicht mehr zu gebrauchen sind, wird versucht Rubren-Filme auf dem Rubren-Einkristall aufzudampfen. Dies bietet außerdem den Vorteil, dass man immer gleiche Schichten herstellen kann, was weiterhin auch die Reproduzierbarkeit der Oxidationsversuche gewährleistet.

Da der Wachstumsvorgang *in situ* verfolgt werden soll, muss zunächst die Optik für die DRS-Messung eingestellt werden. Dazu wird zunächst die Probe in den Strahlengang gebracht. Anschließend wird der Strahl mittels Linsen, Blenden und Spiegel so eingestellt, dass das Licht auf den Eintrittsspalt des Spektrometers fällt. Die CCD-Zeile wird mit dem Programm *WinSpec* ausgelesen, wobei dort das Maximum der Intensität idealerweise 55000 counts betragen sollte. Da diese Messanordnung sehr stark durch Drift beeinflusst wird, sollte man die Anordnung für ca. 1 h einschwingen lassen. Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses wird das Signal während der Messung über einen Zeitraum von 30 s akkumuliert. Die unmittelbare Visualisierung des DRS-Signals erfolgt mit einem dafür entwickelten *LabView*-Programm. Der Vergleich dieses Signals mit der Simulation erlaubt es dann, die Dicke der aufgedampften Schicht abzuschätzen.

Um Moleküle auf der Oberfläche der Probe wachsen zu lassen, werden diese aus einer Effusionszelle verdampft. Um den Quarzglas-Tiegel, in dem sich Rubren befindet, ist ein Draht gewickelt, der durch einen Strom geheizt wird. Die Temperatur wird mittels eines Thermoelements außerhalb des Tiegels gemessen. Die Temperatur, welche die Rubrenmoleküle besitzen, kann deshalb nur abgeschätzt werden. Experimentell wurde jedoch ermittelt, dass die Moleküle ab einer am Thermoelement angezeigten Temperatur von 200 °C verdampfen. Nach dem Vorheizen der Quelle kann durch Öffnen des Shutters, der sich vor der Öffnung der Effusionszelle befindet, mit dem Wachstumsvorgang begonnen werden. Gestoppt wird dieser Prozess durch Schließen des Shutters, wenn die gewünschte Materialmenge aufgebracht wurde.

### 4.3. AFM-Messung am Rubren-Einkristall

Für die AFM-Messungen wird ein UHV-AFM/STM der Firma *Omicron Nano Technology* verwendet. Die Frequenzmessungen und die Ansteuerung des Piezokristalls werden mit Geräten aus der *easyPLL*-Serie der Firma *nanoSurf* durchgeführt. Es werden Cantilever des Typs *NSG10* der Firma *NT-MDT Tips* verwendet, deren Resonanzfrequenz im Bereich von 140 kHz bis 390 kHz liegt; die Resonanzfrequenzen der hier verwendeten Exemplare wurden zu ca. 340 kHz ermittelt. Bei der Verwendung des Raster-Kraft-Mikroskops im Non-Contact Modus ist besonders zu beachten, dass die Frequenz, mit welcher der Cantilever schwingt, einer starken Drift durch die Steuerungselektronik ausgesetzt ist. Es ist also bei jeder Messung nötig, eine gewisse Einschwingphase von ca. 2 h abzuwarten, bei der sich die gemessene Resonanzfrequenz des Cantilevers typischerweise um 50...60 Hz verschiebt, was die für die Messungen eingestellte Frequenzverschiebung

---

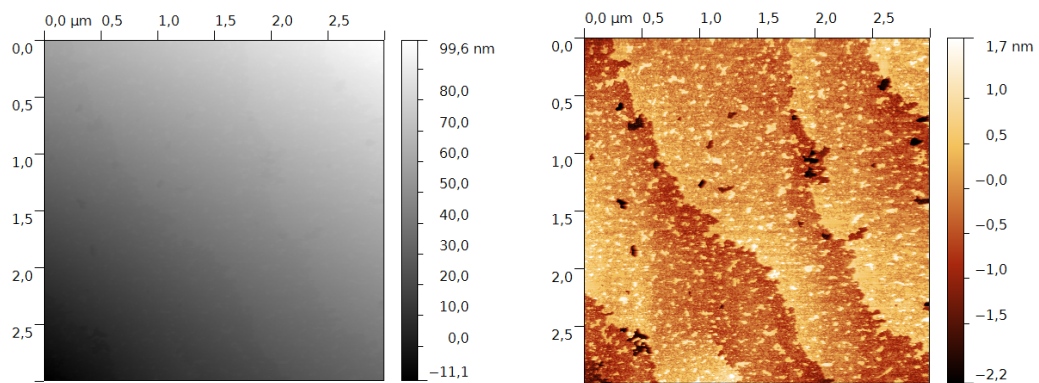
<sup>5</sup>engl.: organic vapor phase epitaxy

von  $\Delta f = 5 \dots 15$  Hz deutlich übersteigt.

In dieser Arbeit sind vor allem die Topographie- und Dissipations-Bilder von Interesse. Diese werden prinzipiell simultan aufgenommen. Die Dissipation wird in den im Folgenden aufgenommen Bildern in der Einheit Volt dargestellt, was darauf zurückzuführen ist, dass die *easyPLL*-Geräte eine Spannung ausgeben. Bei dieser Spannung handelt es sich nur um ein indirektes Maß der Dissipation. Da in dieser Arbeit der Absolutwert der Dissipation jedoch nicht von Belang ist, sondern viel mehr Dissipations-Unterschiede innerhalb eines Bildes von Interesse sind, die gleichermaßen in der Einheit Volt sichtbar werden, wird auf eine Umrechnung der Spannungswerte verzichtet. Außerdem wäre eine Umrechnung sehr aufwendig, da die Dissipationswerte sowohl von den Messparametern als auch von den Eigenschaften des bei der jeweiligen Messung verwendeten Cantilevers abhängen.

Die hier untersuchten Proben sind sehr klein und deshalb nur schwer mit der Spitze des Cantilevers zu finden. Beim verwendeten UHV-AFM/STM gibt es zusätzlich keine Möglichkeit, die Proben in y-Richtung zu bewegen, was die genaue Ausrichtung der Spitze auf die Probe zusätzlich erschwert. Bei falsch ausgerichteter Probe auf dem Probenhalter muss diese wieder ausgeschleust und neu ausgerichtet werden, was mit einem erheblichen Zeitaufwand verbunden ist. Mittels einer speziellen Kalibrierungsprobe wurde deshalb die Position des Cantilevers in y-Richtung bestimmt. Die Spitze des Cantilevers befindet sich demnach bei einer Höhe von 7 mm gemessen vom unteren Rand des Probenhalters.

Die gemessenen Daten werden mit dem Programm *Gwyddion* [15] ausgewertet. Dazu werden die Messwerte zunächst durch Subtraktion der Mittelwertebene nivelliert. Anschließend werden die Zeilen durch Abgleichen des Höhen-Medians korrigiert. In einigen Fällen ist es zusätzlich nötig, horizontale Fehlerzeilen zu korrigieren. Dies tritt vor allem an Stellen auf, an denen ein Abriss der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe erfolgt ist. Weiterhin werden die Daten entlang der X-Linie nivelliert, wobei zunächst nur die mittlere Höhe auf Wert Null gesetzt wird. Anschließend kann es nötig sein, z.B. in Fällen, in denen die Probe schief vor der Spitze angebracht war, zusätzlich mittels dieser Option einen linearen oder quadratischen Fit der Daten auszuführen. Die Notwendigkeit dieses Fits ist schon während der Messung leicht anhand des Höhen-Profils erkennbar. Letztlich wird zur Verbesserung der Darstellung die Farbskalierung noch auf das Datenintervall angepasst und die AFM-Aufnahme je nach Art des Bildes eingefärbt. Beim Dissipations-Bild ist der Fit der Höhe nicht entscheidend, da man hier nur Kontraste beobachten möchte.



(a) Rohdaten der AFM-Aufnahme.

(b) Bearbeitete Daten mittels *Gwyddion*.

Abbildung 11: Darstellung der Auswirkung bei der Bearbeitung mittels *Gwyddion* anhand einer AFM-Aufnahme des Rubren-Kristalls.

Die Abb. 11 zeigt in (a) eine unbearbeitete und in (b) eine bearbeitete AFM-Aufnahme, nach den oben angeführten Schritten. Es ist leicht zu erkennen, dass die Bearbeitung der Rohdaten einen großen Vorteil für die weiteren Auswertungen bietet.

Am linken und oberen Bildrand der AFM-Aufnahmen befinden sich die x- und y-Koordinaten der gescannten Fläche, welche immer in  $\mu\text{m}$  angegeben werden. Rechts neben den Bildern befindet sich eine Farbskala, mit der man das Höhenprofil (also die z-Koordinate) abschätzen und zusätzlich einen Eindruck der Topographie der Probenoberfläche gewinnen kann.

#### 4.4. Heizen der Probe

Im Laufe der folgenden Experimente wird es nötig sein, die Probe zu heizen. Dies geschieht in der Hauptkammer (Fass) der verwendeten Anlage. Die Probe, die sich zum Heizen im Manipulator befindet, wird dann durch eine Glühwendel, die sich hinter der Probe befindet, durch einen einstellbaren Strom geheizt. Das Thermoelement, welches die Temperatur an der Probe angeben soll, befindet sich jedoch nicht direkt auf der Probe, sondern ist am Manipulator befestigt. Es besteht deshalb eine gewisse Diskrepanz zwischen dem angezeigten Wert und dem tatsächlichen Wert an der Probenoberfläche. Für frühere Experimente wurde jedoch bereits eine Kalibrierung der Temperatur am Thermoelement auf die Temperatur an der Probenoberfläche durchgeführt. Diese Kalibrierkurve ist in Anhang A.2 zu sehen. Da die Temperatur an der Probe mittels eines auf einen Probenhalter gepunkteten Typ-K Thermoelements (welches ebenfalls fehlerbehaftete Werte liefert und dessen Wärmeleitung die Werte zusätzlich verfälscht) ermittelt wurde, handelt es sich bei diesen Angaben nur um eine grobe Abschätzung der Temperatur und nicht um verlässliche Messwerte.

#### 4.5. Photooxidation des Rubren-Films

Die Oxidation wird in dieser Arbeit zunächst mit reinem Sauerstoff, der durch ein extra dafür angebautes Flutventil in die Schleuse eingelassen wird, versucht. Die Hoffnung bei diesen Experimenten besteht darin, dass die Oxidation unter definierten Versuchsbedingungen erfolgt und man z.B. über den Sauerstoff-Partialdruck den Oxidationsprozess steuern kann.

Später werden Oxidationsexperimente des Rubren-Films mittels Luft durchgeführt. Dazu wird die Schleuse zunächst mit Stickstoff belüftet und anschließend durch sanftes Wedeln bei offenem Flansch Luft in den Rezipienten eingebracht. Bei beiden Verfahren herrscht in der Schleuse während der Oxidationsphase Umgebungsdruck. Anschließend muss die Schleuse erst wieder abgepumpt werden, um die Probe ins AFM transferieren zu können.

Als Lichtquelle für die Oxidation dient bei Verwendung des optischen Messaufbaus eine Deuterium-Lampe, deren Spektrum in Abb. 12a zu sehen ist. Allerdings ist der Messaufbau sowie das Schleusenfenster nicht für die Transmission im UV-Bereich geeignet.

Bei späteren Messungen wird ein UV-durchlässiges Quarzfenster verwendet, welches jedoch einen kleineren Durchmesser als das UV-undurchlässige besitzt. Dies hat zur Folge, dass der optische Messaufbau für die Oxidationsversuche mit UV-Licht nicht geeignet ist.

Das Transmissionsspektrum in Abb. 12 zeigt, dass mit Hilfe des neuen Fensters auch genügend UV-Licht bis zu einer Wellenlänge von 200 nm zur Probe gelangt, um auch die Rubren-Absorptionsbande bei 5 eV (vgl. Abb. 5 Abschnitt 2.1) anzuregen.

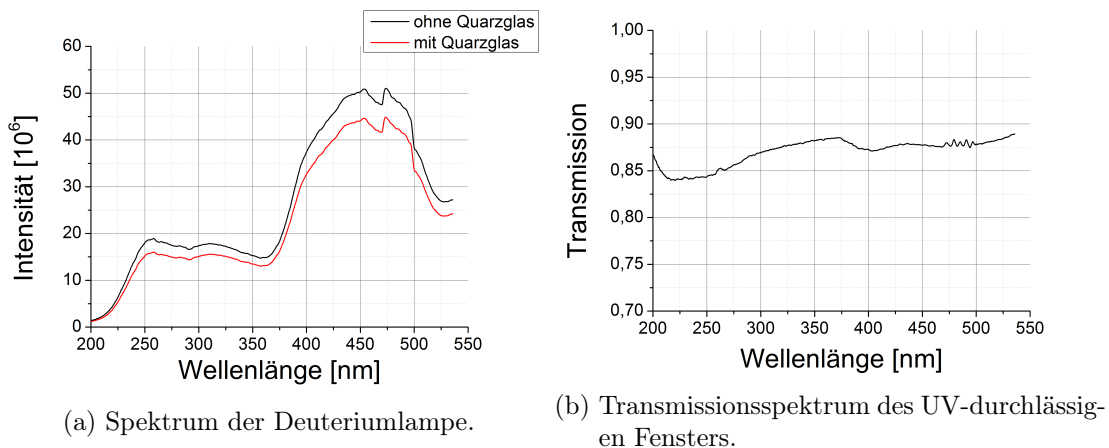


Abbildung 12: Nachweis des UV-Anteils des Lichtes innerhalb der Schleuse.

Bei der Aufnahme dieses Spektrums wurde das Spektrometer mittels *WinSpec* so eingestellt, dass der UV-Bereich von 200 nm bis 400 nm gut zu erkennen ist. Die charakteristische Emissionslinie der Deuteriumlampe bei ca. 480 nm ist aufgrund der großen Spaltöffnung, die nötig war, um genügend Intensität zu erreichen, und der daraus resultierenden geringen spektralen Auflösung bestenfalls zu erahnen. Die bekannten großen Peaks des Spektrums der Deuteriumlampe liegen bei höheren Wellenlängen, die hier aufgrund des Interesses am UV-Bereich nicht erfasst wurden, aber zuvor zur Kontrolle beobachtet werden konnten. Da es sich hier ausschließlich um einen Nachweis des UV-Anteils handelt, wurde auch die spektrale Sensitivität des Spektrometers in den gezeigten Spektren nicht berücksichtigt.

Um höhere Lichtintensitäten im sichtbaren Bereich zu erzielen, wird zusätzlich eine handelsübliche LED verwendet, deren Spektrum in Abb. 13 angegeben ist. Die Intensitätsskala des Spektrums der LED lässt sich dabei nicht mit der Skala der Deuterium-Lampe (Abb. 12) vergleichen, da zum einen der Eintrittsspalt des Spektrometers bei der Messung des Deuterium-Spektrums aufgrund der geringeren Intensität weiter geöffnet war und dabei zum anderen über einen Zeitraum von 30 s akkumuliert wurde, um ein aussagekräftiges Spektrum zu erhalten.

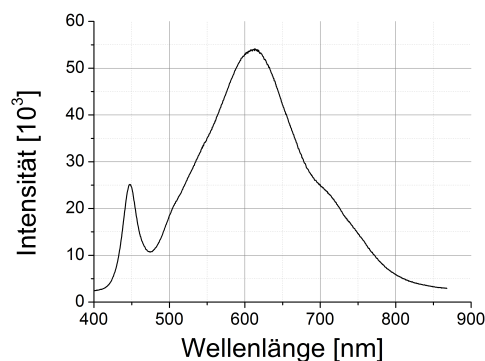


Abbildung 13: Spektrum der zur Oxidation verwendeten LED.

Um möglichst gute Ergebnisse bei der Oxidation zu erzielen, werden die Proben der Bestrahlung durch Licht, unter Anwesenheit von Sauerstoff bzw. Luft, über einen Zeitraum von mehr als 12 h (meist über Nacht) ausgesetzt. Danach muss die Schleuse für ca. 4 h abgepumpt werden. Im direkten Anschluss müssen die AFM-Messungen an der Probe erfolgen, die nach der abzuwartenden Einschwingphase selbst auch einige Zeit in Anspruch nehmen. Deshalb ist diese Art von Experimenten mit sehr großem zeitlichen Aufwand verbunden.

## 5. Auswertung und Diskussion

### 5.1. Wachstum von Rubren auf Rubren-Einkristall

#### 5.1.1. Der Rubren-Einkristall

Zunächst wurde der Rubren-Einkristall in die Vakuumkammer eingeschleust und eine AFM-Aufnahme erstellt, welche in Abb. 14 zu sehen ist.

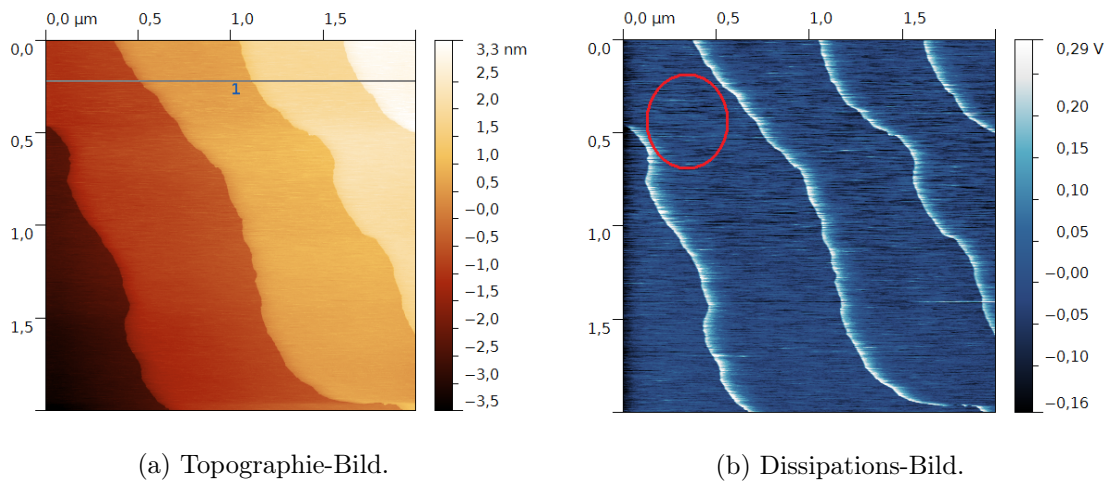


Abbildung 14: AFM-Aufnahme des Rubren-Einkristalls im Ausgangszustand.

Im Topographie-Bild (Abb. 14a) ist zu erkennen, dass der Einkristall aus mehreren flach liegenden Schichten besteht. Diese bilden einzelne Terrassen aus, deren Stufenhöhe wie aus Abb. 14b ersichtlich  $(1,16 \pm 0,02)$  nm beträgt. Zur Ermittlung der Stufenhöhe wurde mittels des Programms *Gwyddion* ein Fit durchgeführt, bei dem die dritte Ebene (entlang der Linie 1), durch Festlegung von drei Punkten, die auf dieser Ebene liegen, nivelliert wurde. Deshalb sind die besten Ergebnisse bei Vermessung der Stufenhöhen an dieser Ebene zu erwarten. Nach Abschnitt 2.1 beträgt die Stufenhöhe des nicht-oxidierten Rubrens jedoch 1,3 nm, was nicht mit den hier ermittelten Werten übereinstimmt. Diese Diskrepanz kann damit erklärt werden, dass das AFM bei Werkseinstellungen betrieben wird und damit die gemessenen Werte systematisch ca. 15 % zu niedrig ausfallen. Man kann also davon ausgehen, dass die ermittelte Stufenhöhe der des nicht-oxidierten Rubrens entspricht. Es sei bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass im Dissipations-Bild kein nennenswerter Kontrast erscheint, obwohl die Probe vor dem Einschleusen mehrere Wochen an Luft, jedoch ohne Lichteinwirkung gelagert war. Der an den Terrassenstufen auftretenden Dissipationskontrast ist ein Effekt des Scans und damit ein Messartefakt. Der leichte Kontrast im oberen Teil des Bildes (wie z.B. im rot markierten Bereich in Abb. 14b) ist



bei jeder gerasterten Zeile verschieden, was darauf schließen lässt, dass es sich um Rauschen und nicht um eine reale Struktur handelt. Es befinden sich also keine fremdartigen Adsorbate an der Oberfläche des Einkristalls, die groß genug sind, dass sie vom AFM aufgelöst werden können und einen starken Kontrast im Dissipations-Bild hervorrufen würden.

### 5.1.2. Aufdampfen von Rubren auf Rubren-Einkristall

Nun wurde versucht, Rubren auf dem Rubren-Einkristall in oben gezeigtem Zustand wachsen zu lassen. Dies geschieht mittels Organischer Molekularstrahlepitaxie (OMBE) wie in Abschnitt 3.2 beschrieben. Um nun die Schichtdicke kontrollieren zu können, wird dieser Wachstumsprozess mittels Differentieller Reflexionsspektroskopie (DRS) überwacht. Dabei ist zu erwähnen, dass der Messfleck nicht auf den Rubren-Einkristall, sondern auf das Silizium-Substrat gerichtet wurde, da dort die Stärke des DRS-Signals erwartungsgemäß höher ausfällt. Mittels eines Programms nach Grünwald [8] wurde das DRS-Spektrum für das Aufdampfen einer 5 nm dicken Rubrenschicht simuliert (Abb. 15b). Dabei wurde neben Silizium als Substrat auch eine 10 nm dicke Schicht Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) zwischen dem Substrat und Rubren berücksichtigt. Zusätzlich muss auch der Übergang vom Vakuum zum Rubrenfilm berücksichtigt werden. Die nötigen optischen Konstanten für diese Simulation sind aus der Literatur entnommen. Nach einer Studie von Kytka *et al.* [16] ist bekannt, dass Rubren auf einem  $\text{SiO}_2$ -Substrat amorphe Filme ausbildet, für welche die optischen Konstanten ebenda bestimmt wurden. Diese Werte wurden zur Simulation des DRS-Spektrums verwendet. Es ist also an dieser Stelle von großer Wichtigkeit, dass der Messfleck der Anordnung ausschließlich auf das  $\text{SiO}_2$ -Substrat gerichtet ist und nicht auf den Rubren-Einkristall, da die optischen Konstanten für (poly-)kristallines Rubren, wie es auf dem Einkristall wachsen würde, nicht gelten. Die optischen Konstanten von  $\text{SiO}_2$  wurden aus der Studie von Malitson [17] entnommen. Eine genauere Abschätzung der Rubren-Schichtdicke durch die DRS-Simulation ist nicht möglich, da die exakte Dicke der  $\text{SiO}_2$ -Schicht nicht bekannt ist.

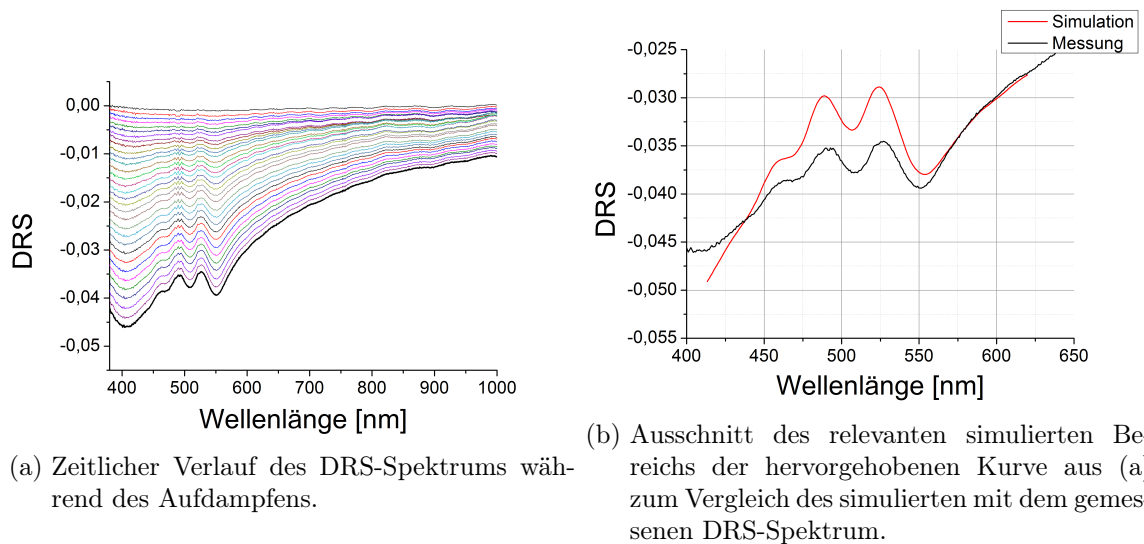
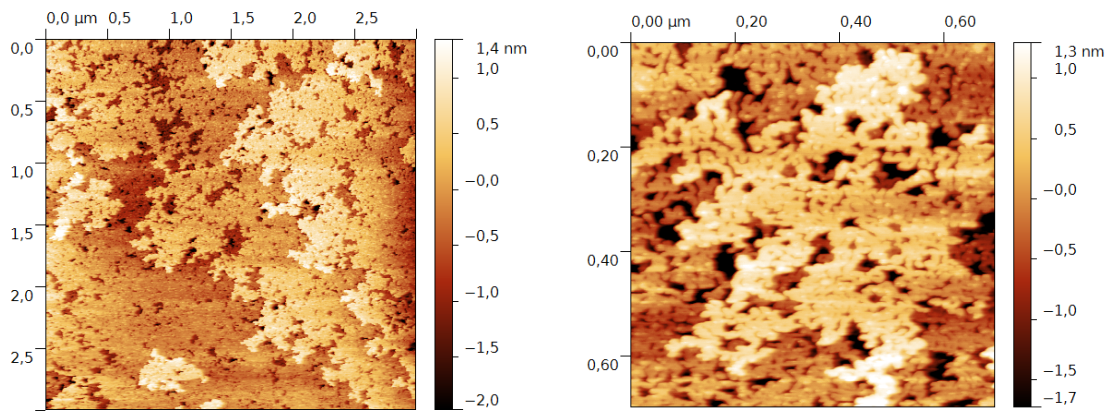


Abbildung 15: Abschätzung der aufgedampften Schichtdicke mittels Differentieller Reflexionsspektroskopie.

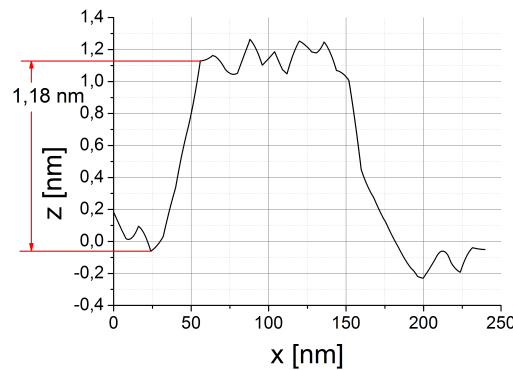
Die Schichtdicke von 5 nm stellte sich bei einem Heizstrom von 0,59 A und einer daraus resultierenden Temperatur des Verdampfungstiegels zwischen 205 °C und 212 °C nach 15 min ein. Danach wurde der Shutter der Effusionszelle geschlossen. Die Abb. 15a zeigt die zeitliche Entwicklung des DRS-Spektrums während des Aufdampfprozesses. Dabei wurde alle 30 Sekunden ein Spektrum aufgenommen. Während zu Beginn des Prozesses kaum Veränderungen im Spektrum sichtbar sind, verändert sich das Spektrum für größere Bedampfungszeiten vor allem im

Bereich von 400 nm bis 650 nm immer weiter zu negativen Werten und nimmt dabei die charakteristische Form an. Wie in Abb. 15b zu erkennen ist, liegt das gemessene DRS etwas unterhalb der simulierten Kurve. Es wurden also etwas mehr als 5 nm auf die Oberfläche der Probe aufgebracht. Weiterhin sind die Peaks des gemessenen Spektrums im Gegensatz zur Simulation nicht so ausgeprägt. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass das gemessene Spektrum durch mechanischen Drift der Bauteile leicht verzerrt ist. Eine weitere Erklärung könnte sein, dass die  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke fehlerhaft abgeschätzt wurde. Weiterhin wurden zur Simulation die optischen Konstanten von Rubren aus [16] verwendet, welche nur für amorphe Schichten auf einem  $\text{SiO}_2$ -Substrat gelten. Es handelt sich also um einen indirekten Nachweis der Schichtdicke, da die Messung nicht auf dem Einkristall selbst, sondern auf dem Silizium-Substrat erfolgte. Die Schichtdicke der (poly-)kristallinen Schichten, die auf dem Rubren-Kristall gewachsen sind, können dabei von der Schichtdicke der amorphen Schicht auf dem  $\text{SiO}_2$ -Substrat abweichen. In diesem Versuch kam es nicht auf die präzise Bestimmung der aufgedampften Rubren-Filmdicke an, sondern auf eine Kontrollmöglichkeit zur besseren Reproduzierbarkeit der hergestellten Proben. Die AFM-Aufnahmen der aufgedampften Schicht sind in Abb. 16 zu sehen.



(a) Übersichts-Scan.

(b) Kleinerer Ausschnitt.



(c) Höhenprofil entlang der Linie in (a) im markierten Bereich.

Abbildung 16: AFM-Aufnahme des Rubren-Einkristalls nach Aufdampfen von ca. 5 nm Rubren.

Wie zu erkennen ist, bildet das aufgedampfte Rubren nun keine flachen Terrassen mehr aus. Zwar sind in Abb. 16a weiterhin einzelne Schichten erkennbar, jedoch sind diese von Löchern durchzogen. Die Betrachtung eines kleineren Ausschnitts (Abb. 16b) zeigt weiterhin, dass sich das Material polykristallin an der Oberfläche anlagert und keine hochgeordnete kristalline Struktur ausbildet. Die Stufenhöhe, die in Abb. 16c vermessen wurde, lässt jedoch darauf schließen, dass es sich weiterhin um aufrecht stehende Rubren-Moleküle handelt.

### 5.1.3. Heizen der Probe

Um die Defekte in der Kristallstruktur auszuheilen (Annealing), wurde die Probe möglichst nahe an den Gleichgewichtsbedingungen geheizt. Dadurch wird den Molekülen mehr Energie zur Verfügung gestellt, sodass die Molekülmobilität wächst und sich die Moleküle wieder im energetisch günstigsten Zustand, also der Terrassenform anordnen können. Die Hoffnung besteht darin, dass sich möglichst große und glatte Terrassen ausbilden.

Das Heizen muss im Falle von Rubren sehr vorsichtig erfolgen, da die Verdampfungstemperatur von Rubren bei ca. 125 °C liegt. Zunächst wurde die Probe deshalb bei 80 °C geheizt und im Anschluss wurde diese Temperatur in kleinen Schritten erhöht.

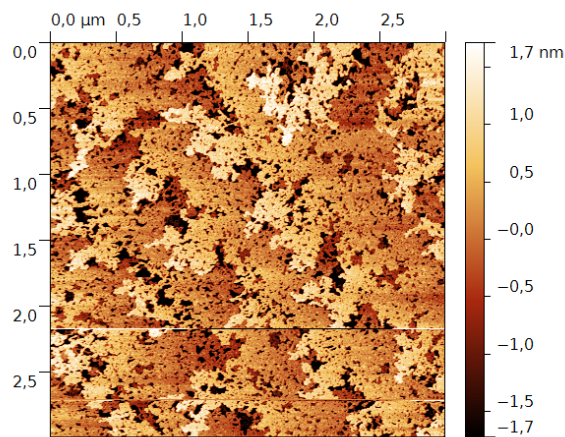


Abbildung 17: AFM-Aufnahme nach Heizen der Probe bei 80 °C.

Wie hier zu erkennen ist, ergeben sich bei dieser Temperatur kaum strukturelle Veränderungen. Der einzige Unterschied besteht darin, dass Löcher an den Stufenkanten entstehen, die von einer leichten Veränderung zeugen.

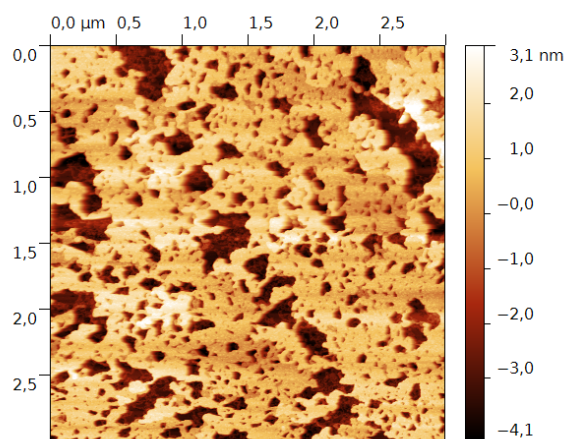


Abbildung 18: AFM-Aufnahme nach Heizen der Probe bei 90 °C.

Nach dem Heizen der Probe bei 90 °C (Abb. 18) ergeben sich starke strukturelle Veränderungen an der Oberfläche der Probe. Die vorher noch zu erkennende Stufenform geht gänzlich verloren. Die Tiefe der Löcher beträgt ca. 5 nm, was darauf schließen lässt, dass das aufgedampfte Material sich an den Stufen des darunterliegenden Einkristalls anlagert. Diese Vermutung wird durch die Aufnahme der Probe nach dem Heizen bei 100 °C (Abb. 19) weiter gestützt.

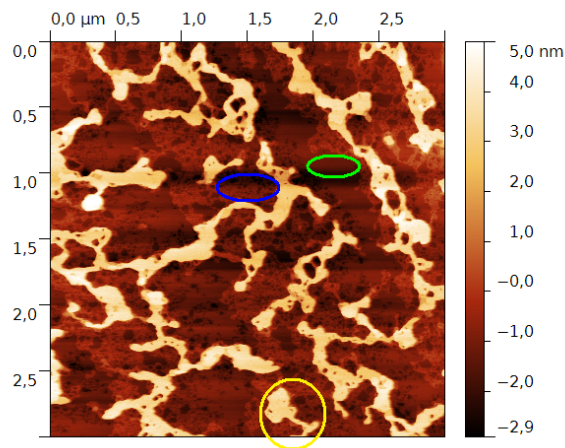


Abbildung 19: AFM-Aufnahme nach Heizen der Probe bei 100 °C. Im gelb markierten Bereich befindet sich eine der 5 nm hohen Inseln, die später genauer betrachtet werden. Die beiden anderen markierten Bereiche zeigen die tiefer liegenden Plateaus. Im grünen Bereich hat sich eine glatte Fläche ausgebildet, wohingegen sich diese glatte Fläche im blau markierten Bereich nicht ausgebildet hat.

Wie zu erkennen ist, verändert sich die Schicht zu einzelnen Inseln, die ausschließlich an den Stellen liegen, an denen die untere Schicht, wie im blau markierten Bereich in Abb. 19, nicht geschlossen ist. Auf den geschlossenen glatten Terrassen, wie im grün markierten Bereich, befinden sich keine dieser Inseln. Eine mögliche Interpretation ist, dass das Material in die darunterliegende Schicht geflossen ist und flache Terrassen ausgebildet hat. An den Stellen, an denen die Inseln noch vorhanden sind, hat die Energie noch nicht ausgereicht, dass dieser Prozess abgeschlossen werden konnte.

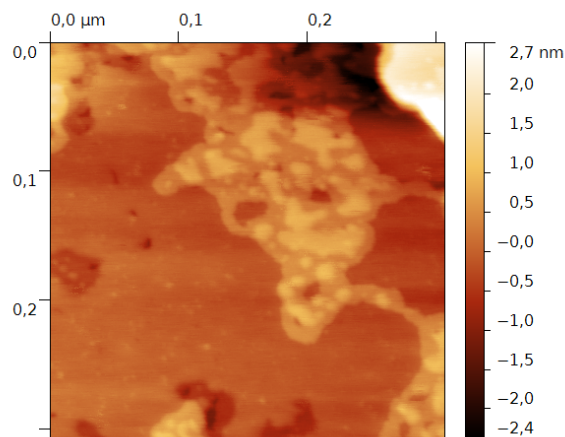
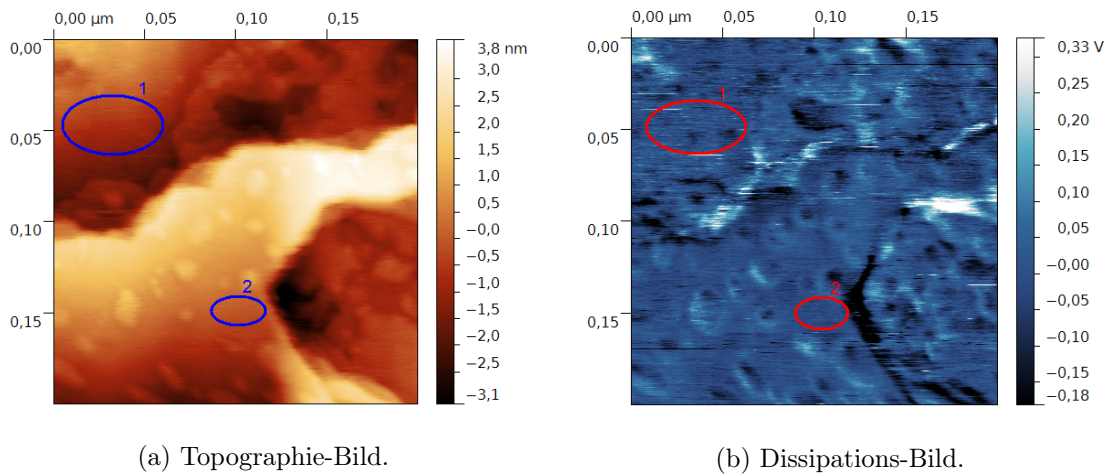


Abbildung 20: Ausschnitt eines tief liegenden flachen Plateaus aus Abb.19.

Eine vergrößerte Aufnahme eines unteren flachen Plateaus (Abb. 20) zeigt, dass diese Bereiche tatsächlich flache Terrassen ausbilden, auf denen sich Ansätze neu wachsender Filme befinden.





(a) Topographie-Bild.

(b) Dissipations-Bild.

Abbildung 21: Ausschnitt eines hoch liegenden Plateaus aus Abb. 19.

Bei genauerer Betrachtung einer der hohen Inseln (Abb. 21) zeigt sich, dass sich auf deren Oberfläche kleine Inseln befinden, deren Höhe ca. 0,5 nm bis 0,6 nm beträgt. Zusätzlich verursachen diese einen Kontrast im Dissipations-Bild, wobei die Inseln groß genug sind, um auszuschließen, dass es sich um reine Randeffekte durch die Trägheit der Regelung des AFM handelt. Man kann also davon ausgehen, dass es sich nicht um senkrecht stehendes Rubren handelt. Es wird vermutet, dass es sich hierbei um Inseln bestehend aus flach liegenden Rubren-Molekülen handelt. Dies wird zu einem späteren Zeitpunkt anhand einer besser dafür geeigneten Aufnahme gezeigt. Allerdings ist zu erkennen, dass sich zwischen den flachen Bereichen der tiefen (Bereich 1) und der hohen Niveaus (Bereich 2) kein Kontrast zeigt, was darauf schließen lässt, dass es sich bei den hohen Inseln (z.B. gelb markierter Bereich in Abb. 19) tatsächlich um Rubren handelt, wobei diese Inseln nun aus mehreren Monolagen bestehen.

Anschließend wurde versucht, durch weiteres Heizen die Moleküle der hohen Inseln dazu zu bringen, sich auch im unteren Plateau anzuordnen, um die Stufenform des Einkristalls wieder herzustellen.

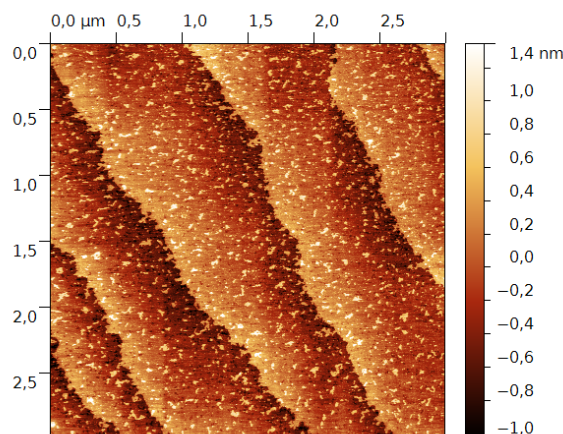


Abbildung 22: AFM-Aufnahme nach Heizen der Probe bei 110 °C.

Wie in Abb. 22 zu sehen ist, konnte die Stufenform mit den flachen Terrassen bei einer Proben-temperatur von 110 °C wiederhergestellt werden. Es fällt jedoch auf, dass sich auf den einzelnen Terrassen viele kleine Inseln befinden, die im Folgenden durch vergrößerte Aufnahmen weiter untersucht werden sollen.

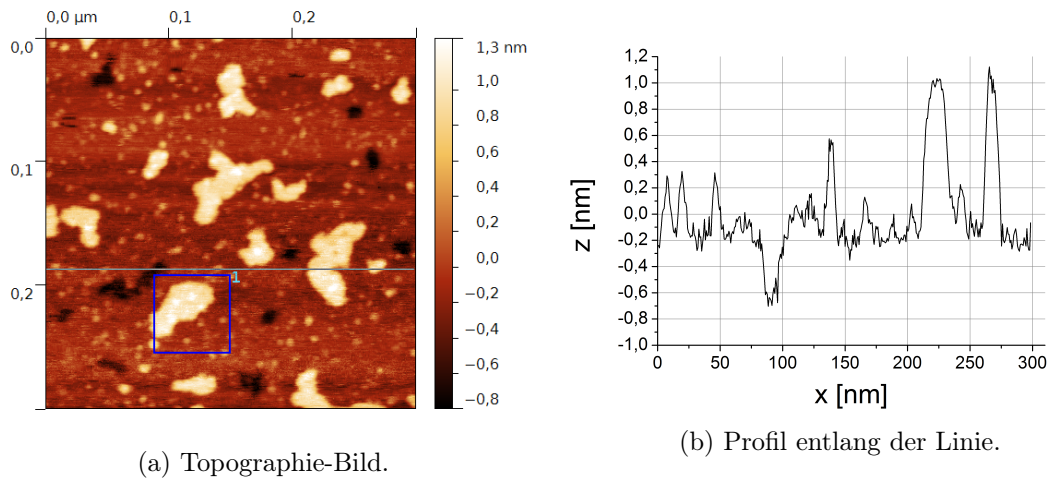


Abbildung 23: Vergrößerter Ausschnitt aus Abb.22.

In Abb. 23 ist zu sehen, dass es große Rubren-Inseln gibt, welche die richtige Stufenhöhe für Inseln aus stehenden Rubren-Molekülen besitzen. Allerdings sind auch hier weiterhin kleine Löcher sowie die vermuteten Inseln aus flachliegenden Rubren-Molekülen an der Oberfläche vorhanden.

Zusätzlich wurde eine der Rubren-Inseln, die aus stehenden Molekülen besteht, näher untersucht. Dazu wurde eine weitere AFM-Aufnahme von dem blau eingezeichneten Bereich erstellt.

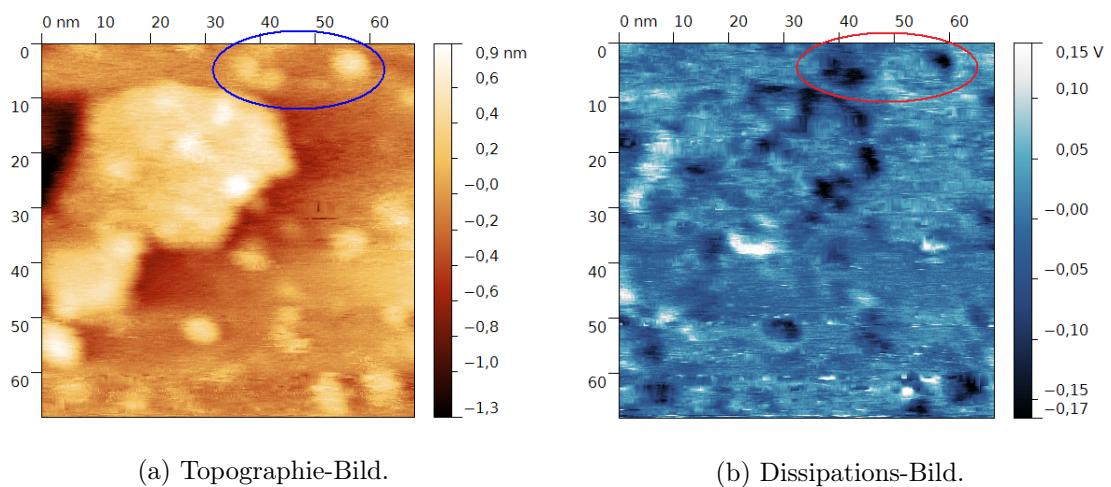


Abbildung 24: Vergrößerter Ausschnitt des blau markierten Bereichs aus Abb.23.

Anhand der AFM-Aufnahme in Abb. 24a ist zu erkennen, dass der Stoff an der Oberfläche, der nicht dem stehenden Rubren entspricht, nun sowohl auf den kleinen Rubren-Inseln als auch auf den ausgedehnten Terrassen zu finden ist. Anhand der markierten Bereiche kann man im Vergleich der beiden Bilder feststellen, dass auch hier ein Kontrast im Dissipations-Bild auftritt. Dies lässt weiterhin vermuten, dass es sich um kleine Inseln aus flachliegenden Rubren-Molekülen handelt.

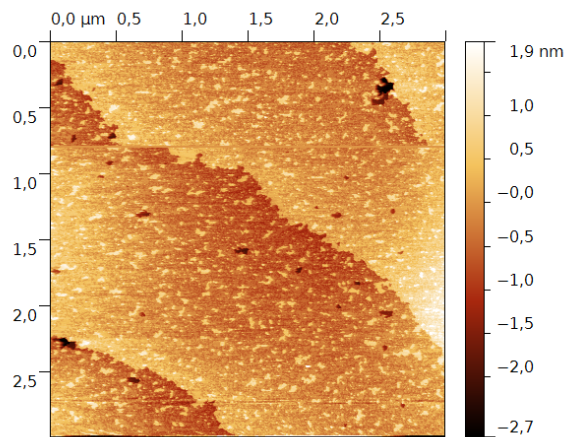


Abbildung 25: AFM-Aufnahme nach Heizen der Probe bei 120 °C.

Das Heizen der Probe bei 120 °C ergab keinen weiteren Erfolg, da nun Löcher in den Terrassen entstanden sind, deren Ausdehnung sich im Vergleich zu vorher (nach dem Heizen bei 110 °C) vergrößert hat. Außerdem sind auch hier weiterhin die Rubren-Inseln aus liegenden Molekülen vorhanden.

Dies lässt darauf schließen, dass die optimale Temperatur für das nachträgliche Heizen aufgedampfter Rubren-Filme bei 110 °C liegt.

#### 5.1.4. Geheiztes Aufdampfen

Das Heizen der aufgedampften Schicht lieferte einen sichtbaren Erfolg, weshalb anschließend versucht wurde, die Moleküle direkt auf ein geheiztes Substrat aufzubringen. Die Hoffnung bei diesem Experiment bestand darin, dass sich die einzelnen Moleküle gleich in der gewünschten Struktur anordnen und somit noch glattere Terrassen ohne die Verunreinigungen an der Oberfläche ausbilden.

Da die optimale Temperatur zum Heizen der Probe aus den vorangegangenen Experimenten bekannt ist, wurde versucht neue Moleküle aufzudampfen, während die Probe bei dieser Temperatur geheizt wird.

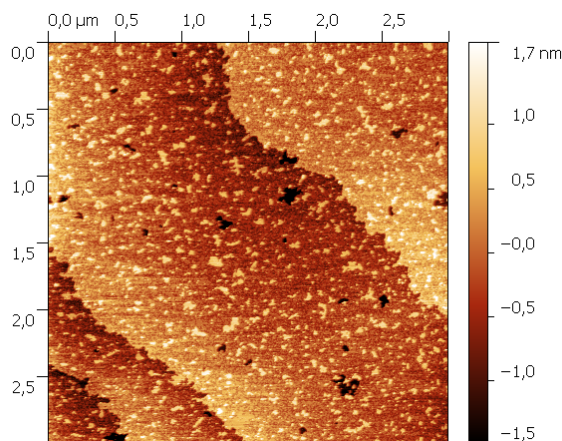


Abbildung 26: Aufdampfen von 5 nm Rubren mit geheizter Probe bei 110 °C.

Vergleicht man die AFM-Aufnahme nach dem Heizen bei 120 °C (Abb. 25) mit der Aufnahme

nach dem Aufdampfen bei geheizter Probe (Abb. 26), so stellt man fest, dass sich die Struktur während des Aufdampfprozesses nicht verändert hat. Außerdem konnte man während des gesamten Prozesses keine signifikante Veränderung des DRS-Spektrums beobachten. Dies lässt den Schluss zu, dass keine Moleküle auf die Oberfläche aufgebracht wurden. Erklären kann man das damit, dass die Moleküle, die aus der Effusionszelle verdampft werden, eine erhöhte thermische und kinetische Energie besitzen. Treffen diese nun auf die geheizte Probe, so adsorbieren diese an der Probenoberfläche. Die Moleküle haben allerdings durch die Verdampfung noch so viel Energie, dass sie die Bindung an der Oberfläche der Probe wieder verlassen können und deshalb direkt wieder desorbieren.

Die optimale Heiztemperatur der Probe zum Aufdampfen von Rubren auf ein geheiztes Substrat muss also aufgrund der zusätzlichen Energie durch die Verdampfung niedriger liegen. Dazu wurde nun das Experiment noch einmal durchgeführt, wobei die Probe wieder zunächst bei  $110^\circ\text{C}$  geheizt wurde. Dann wurde begonnen, Rubren-Moleküle zu verdampfen. Anschließend wurde allerdings die Proben temperatur solange verringert, bis sich die ersten Veränderungen im DRS-Spektrum ergaben.

Die ersten Veränderungen waren bei einer Proben temperatur von  $90^\circ\text{C}$  zu erkennen. Bei dieser Temperatur wurde nun mit den gleichen Parametern wie bei den vorangegangenen Depositionsexperimenten 5 nm auf die Oberfläche aufgedampft.

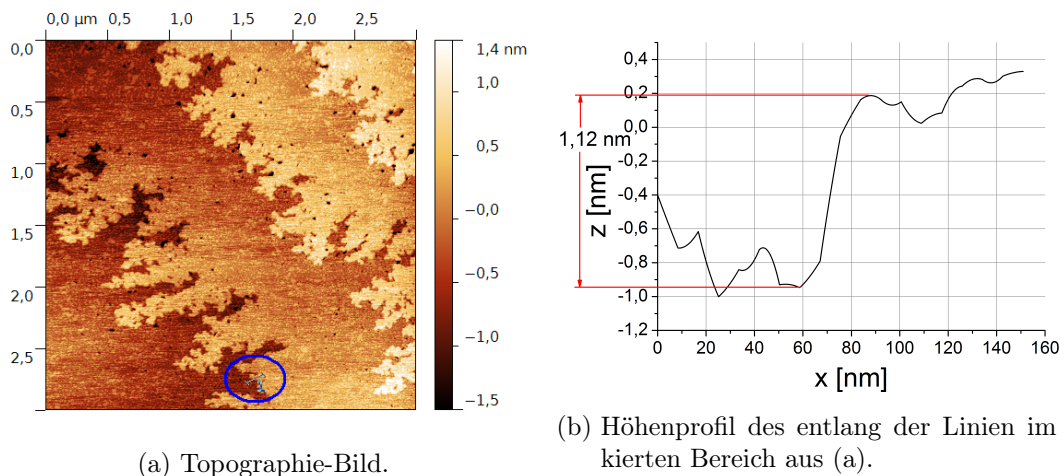
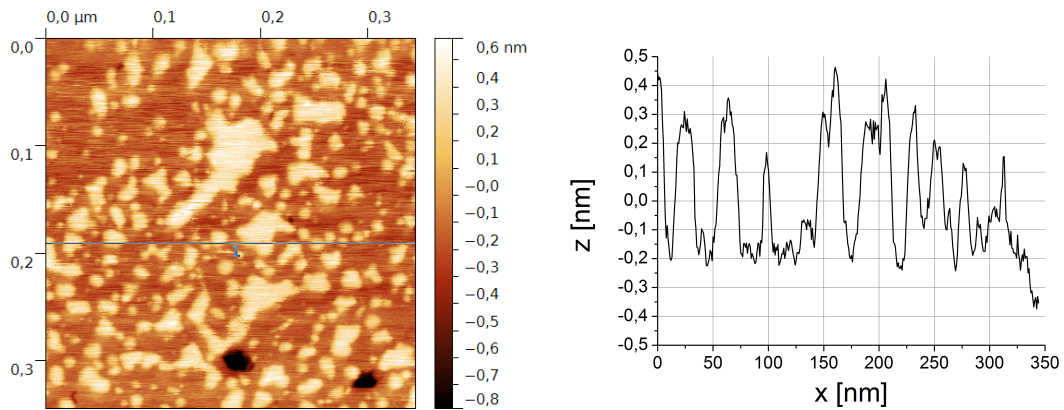


Abbildung 27: Aufdampfen von 5 nm Rubren mit geheizter Probe bei  $90^\circ\text{C}$ .

Anhand von Abb. 27 ist zu erkennen, dass sich bei diesem Experiment die Oberflächenstruktur verändert hat. Es haben sich große Halbinseln gebildet, von denen erwartet wird, dass sie sich in den folgenden Experimenten gut oxidieren lassen. Zur Kontrolle wurde hier noch einmal die Stufenhöhe zu 1,12 nm bestimmt, die als Referenz für die weiteren Experimente dienen soll. Weiterhin ist jedoch erkennbar, dass trotz des Aufbringens von neuem Material die glatten Flächen der einzelnen Terrassen von kleinen Inseln überzogen sind. Die folgende Abbildung zeigt eine vergrößerte AFM-Aufnahme dieser Inseln.





(a) Topographie-Bild.

(b) Höhenprofil entlang der Linie aus (a).

Abbildung 28: Vergrößerte Aufnahme einer flachen Terrasse aus Abb. 27a.

Das Höhenprofil in Abb. 28b zeigt, dass die Höhe dieser Inseln zwischen 0,5 nm und 0,6 nm liegt. Nach Campione [2] entspricht die Höhe von Inseln aus liegenden Rubren-Molekülen gerade der halben c-Achse des orthorhombischen Kristallgitters. Man erwartet also für die Höhe dieser Inseln einen Wert von 0,722 nm. Berücksichtigt man wie oben die fehlerhafte Kalibrierung des AFM, so stimmen diese Werte gut überein und man kann davon ausgehen, dass diese Inseln aus flach liegenden Rubren-Molekülen bestehen. Dies würde auch den oben beobachteten Kontrast im Dissipations-Bild erklären, da die elektronische Struktur, welche die AFM-Spitze beeinflusst, bei stehenden zu liegenden Rubren-Molekülen unterschiedlich ist, was bei der Betrachtung des Moleküls (Abb. 2 Abschnitt 2.1) offensichtlich ist.

Die Inselbildung von liegenden Molekülen beim Aufdampfen von Rubren hat eine negative Auswirkung auf die weiteren Experimente. Die Abbildungsqualität bei der Rasterkraft-Mikroskopie verschlechtert sich aufgrund der nicht glatten Oberfläche der Terrassen. Leider war es nicht möglich, diese Moleküle, mittels einer am Versuchsaufbau zur Verfügung stehenden Technik, dazu zu bewegen, sich nicht liegend sondern aufrecht stehend anzuordnen. Ein möglicher Grund dafür könnte das fehlende Trägergas, welches bei der Züchtung der Einkristalle verwendet wird, sein.

## 5.2. (Photo-)Oxidation des Rubren-Einkristalls

### 5.2.1. Oxidationsversuch mit optischem Messaufbau und reinem Sauerstoff

Der erste Versuch Rubren zu oxidieren erfolgte mit reinem Sauerstoff, der in die Schleuse eingelassen wurde. Es wurde so viel Sauerstoff eingelassen, dass Umgebungsdruck in der Schleuse herrschte. Als Lichtquelle für den Photooxidationsprozess diente ausschließlich der Messfleck der optischen Messanordnung. Die Messanordnung wurde mit einer kombinierten Deuterium- und Halogen-Lampe betrieben, die einen kontinuierlichen UV-Anteil liefert. Allerdings sind die Linsen und Spiegel, die für den optischen Messaufbau verwendet wurden, nicht für Licht im UV-Bereich ausgelegt. Zusätzlich war an der Schleuse ein herkömmliches Fenster angebracht, welches kaum UV-Licht transmittiert.

Da sich die Probe auf einem Probenhalter ohne Fenster und zusätzlich auf einem dicken Silizium-Plättchen befindet, wurde die optische Messanordnung in Reflexionsgeometrie (Abb. 10 Abschnitt 3.5) betrieben. Die Probe wurde nun für eine Dauer von 13,7 h in der Schleuse oxidiert.

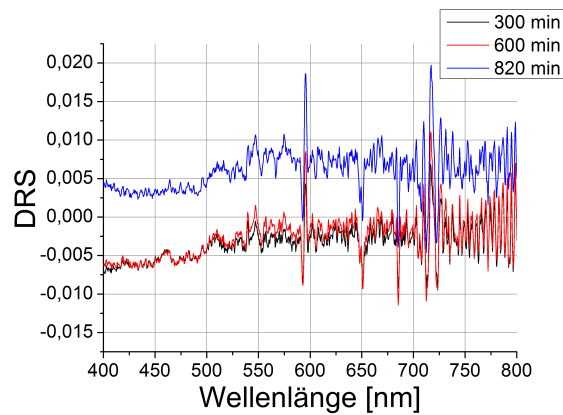


Abbildung 29: Differentielle Reflexionsspektroskopie während des ersten Oxidationsversuchs.

Das DRS-Spektrum in Abb. 29 zeigt keine signifikanten Änderungen, da die Form der Spektren im Rahmen der Messgenauigkeit gleich geblieben ist. Die geringen Abweichungen der einzelnen Spektren in der absoluten Lage sind aller Wahrscheinlichkeit nach auf Drift zurückzuführen. Dies ist ein erstes Indiz dafür, dass die Moleküle nicht oxidiert sind.

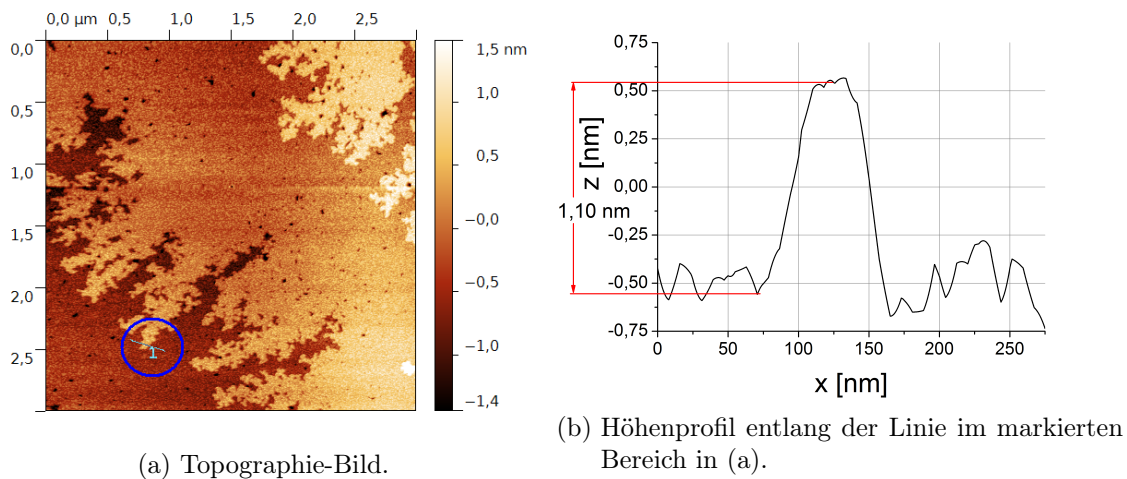


Abbildung 30: AFM-Aufnahme nach erstem Oxidationsversuch.

Die anschließende Untersuchung der Probe im AFM ist in Abb. 30 zu sehen. Dabei ist festzustellen, dass sich die Struktur der Probenoberfläche nicht verändert hat. Die Stufenhöhe liegt weiterhin im Bereich der für nicht-oxidierte Moleküle typischen Höhe.

Aufgrund der beiden Ergebnisse kann man nun davon ausgehen, dass die Oxidation unter diesen Bedingungen nicht stattgefunden hat.

### 5.2.2. Oxidationsversuch mit höherer Lichtintensität und reinem Sauerstoff

Um auszuschließen, dass die Oxidation aufgrund von zu geringer Lichtintensität nicht stattgefunden hat, wurde nun ein weiteres Oxidationsexperiment unternommen, bei dem eine LED unter ansonsten gleichen Bedingungen als Lichtquelle verwendet wurde. Das Spektrum der LED ist in Abb. 13 (Abschnitt 4.5) zu sehen. Es ist also auch hier ausschließlich sichtbares Licht zur Anregung der Oxidation vorhanden, jedoch mit viel höherer Intensität.

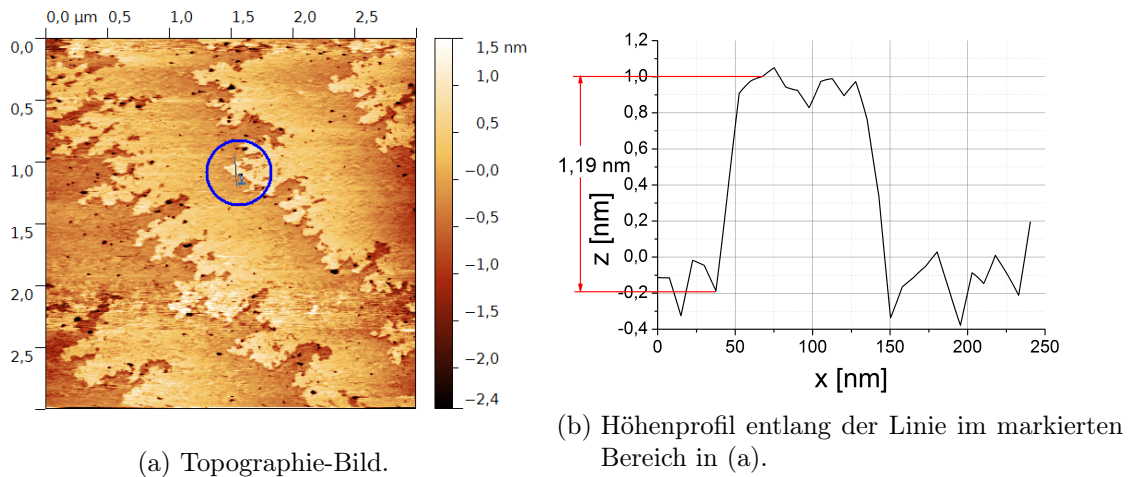


Abbildung 31: AFM-Aufnahme nach Oxidationsversuch mit höherer Lichtintensität.

Die nach diesem Oxidationsversuch entstandene AFM-Aufnahme ist in Abb. 31 zu sehen. Die schlechte Qualität der Aufnahme ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass sich an der Spitze des Cantilevers Rubren-Moleküle befinden, welche die Abbildungsqualität verschlechtern. Trotzdem ist in diesem Bild ersichtlich, dass sich die Struktur und die Stufenhöhe nicht signifikant geändert haben. Das lässt darauf schließen, dass auch bei diesen experimentellen Bedingungen keine Oxidation der Rubren-Moleküle stattgefunden hat.

### 5.2.3. Oxidationsversuch mit UV-Licht und reinem Sauerstoff

Anschließend wurde an der Schleuse ein UV-durchlässiges Quarz-Fenster angebracht. Als Lichtquelle wurde hier die Deuterium-Lampe verwendet. Das Spektrum dieser Lampe ist in Abb. 12 (Abschnitt 4.5) zu sehen. Zusätzlich wurde dort nachgewiesen, dass das neu angebrachte Fenster tatsächlich UV-Licht transmittiert und zur Probe gelangen lässt. Dies stellt nun sicher, dass die Absorptionsbande im UV-Bereich in dem von Kytka *et al.* durchgeführten Experiment (Abb. 5), die im Bereich von 4 eV liegt (was einer Wellenlänge von 310 nm entspricht), tatsächlich angeregt wird. Die Probe wurde diesem Licht und reinem Sauerstoff bei Umgebungsdruck für 19 Stunden ausgesetzt.

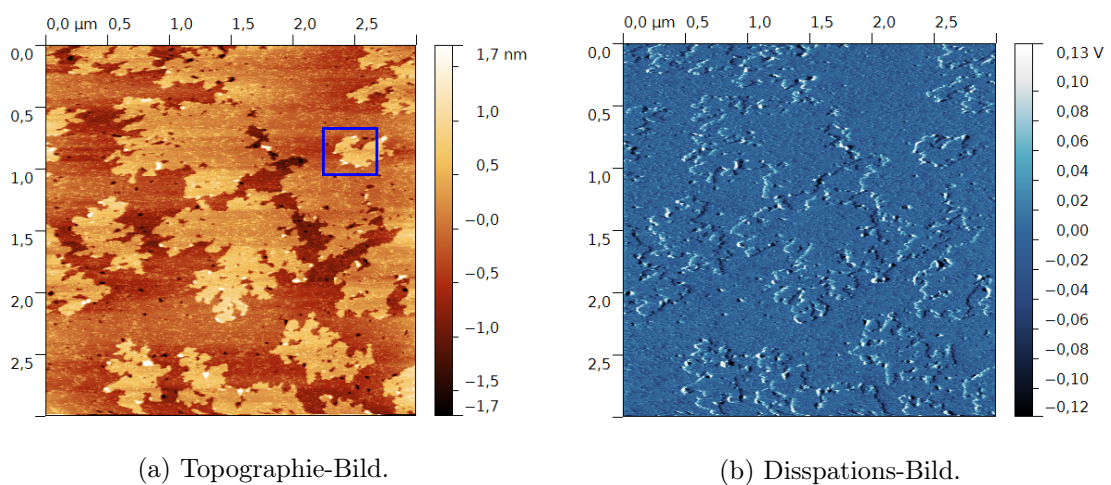


Abbildung 32: AFM-Aufnahme nach Oxidationsversuch mit UV-Licht und reinem Sauerstoff.

Die nach diesem Oxidationsversuch entstandene AFM-Aufnahme (Abb. 32) zeigt nun strukturelle Veränderungen. Die vorher vorhandenen Halbinseln haben sich zum Teil von den flachen

Terrassen abgelöst und bilden nun kleine Inseln. Das Dissipations-Bild zeigt jedoch bis auf Effekte an den Kanten keinen Kontrast. Zur besseren Bestimmung der Stufenhöhe wurde hier eine vergrößerte Aufnahme des blau markierten Bereichs in Abb. 32a erstellt.

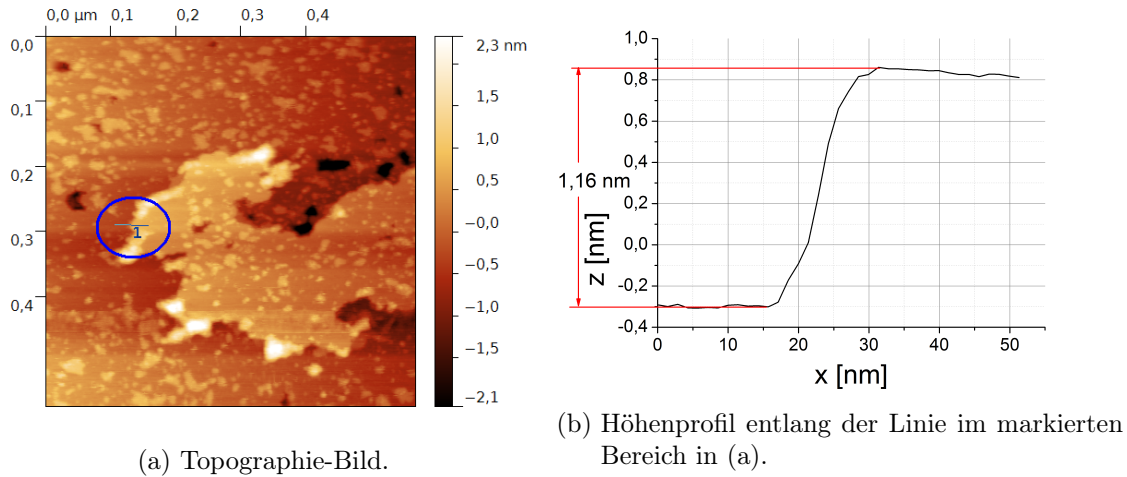


Abbildung 33: Vergrößerte AFM-Aufnahme des blau markierten Bereichs in Abb. 32a.

Die Vermessung der Stufenhöhe zeigt, dass unter Berücksichtigung des fehlenden Kontrastes im Dissipations-Bild trotz der strukturellen Veränderungen des Rubren-Films keine Oxidation stattgefunden hat.

Dies lässt vermuten, dass UV-Licht den Molekülen an der Oberfläche genug Energie liefert, um sich an der Oberfläche bewegen zu können, so dass sich Inseln von den vorhandenen Terrassen ablösen. Da kein geschlossener Film mehr vorhanden ist, würde sich dies bei Bauteilen, in denen Rubren verwendet wird, negativ auswirken. Diese Vermutung müsste jedoch in weiteren gezielten Experimenten näher untersucht werden und ihre Aufklärung ist nicht Bestandteil dieser Arbeit.

#### 5.2.4. Oxidationsversuch mit UV-Licht und Luft

Als nächster Schritt wurde ein Oxidationsexperiment durchgeführt, bei dem die Schleuse nicht mit reinem Sauerstoff, sondern mit Luft belüftet wurde, sodass Umgebungsdruck herrschte. Als Lichtquelle diente neben der Deuterium-Lampe die LED, die zusätzliche Intensität im sichtbaren Spektralbereich liefern soll. Die Probe wurde bei diesen Bedingungen für einen Zeitraum von 17 h in der Schleuse belassen.



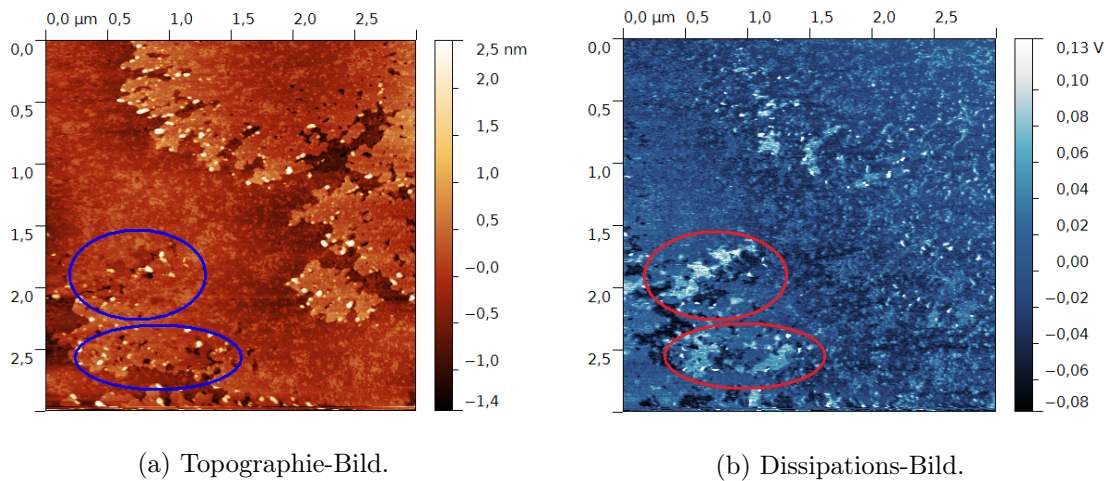
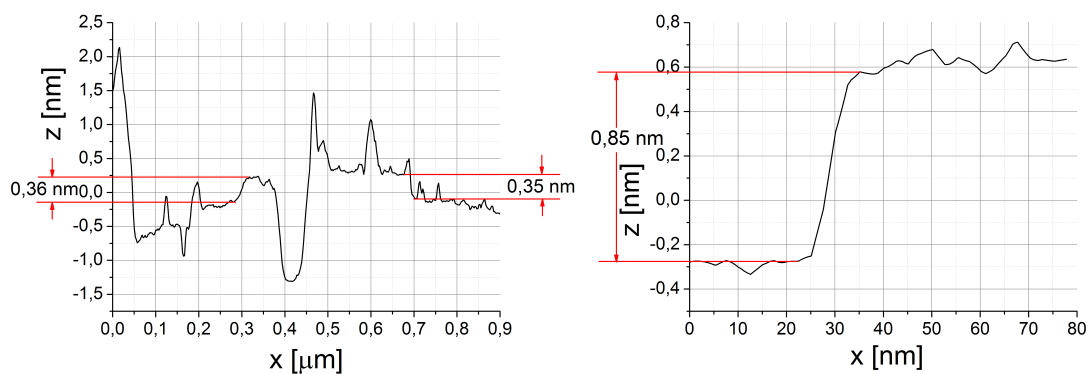
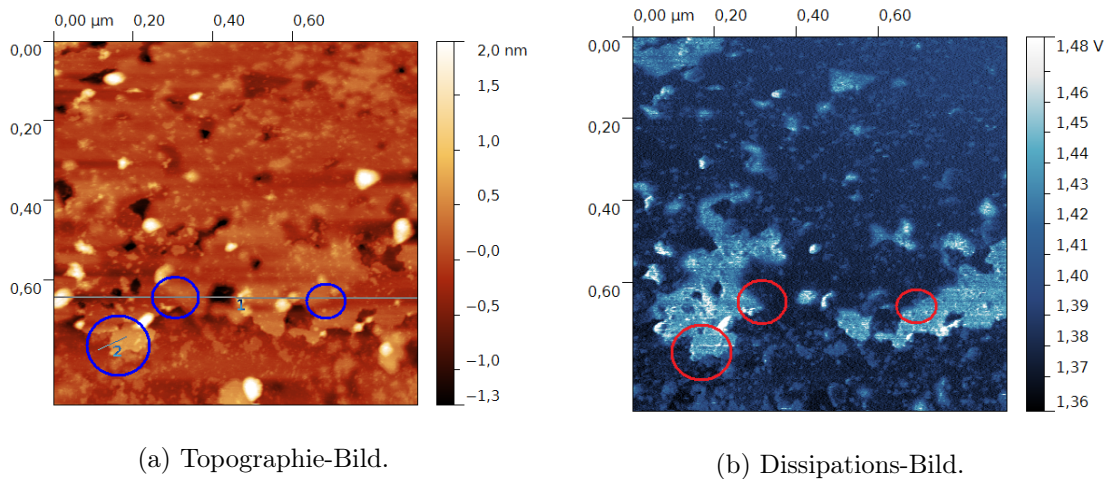


Abbildung 34: AFM-Aufnahme nach der Oxidation mit Luft und UV-Licht.



(c) Höhenprofil entlang der Linie 1 aus (a). (d) Höhenprofil entlang der Linie 2 aus (a).

Abbildung 35: Vergrößerte AFM-Aufnahme des unteren markierten Bereichs aus Abb. 34.

In dem Übersichtsscan in Abb. 34 zeigt sich nun zum ersten Mal ein starker Kontrast im Dissipations-Bild. Wie am Beispiel der markierten Bereiche zu erkennen ist, sieht die Probenoberfläche im Topographie-Bild relativ flach aus. Zumindest sind keine neu entstandenen Strukturen oder Inseln erkennbar. Der starke Kontrast im Dissipations-Bild lässt auf eine Veränderung der elektronischen Struktur an diesen Stellen schließen und könnte ein erstes Indiz für eine stattgefundene Oxidation sein.

Eine nähere Betrachtung des unteren markierten Bereichs aus Abb. 34 ist in Abb. 35a,b zu sehen. Die hellen Bereiche im Dissipations-Bild deuten auf eine veränderte elektronische Struktur, also möglicherweise auf oxidiertes Rubren hin. Es fällt auf, dass die hellen Bereiche im Dissipations-Bild nicht nur an den Kanten der Terrassen auftreten, sondern auch im Inneren der flachen Bereiche. Die Untersuchung des Höhenprofils entlang der Linie 1 (Abb. 35c) zeigt, dass an den Stellen, an denen ein Kontrastübergang im Dissipations-Bild (markierte Bereiche) zu erkennen ist, eine Änderung der Höhe von ca. 0,36 nm auftritt, wobei die dunklen Bereiche im Dissipations-Bild auf einer höheren Ebene liegen. Dies ist ein weiteres Indiz für das Auftreten von oxidierten Bereichen. Das Höhenprofil in Abb. 35d zeigt das Höhenprofil entlang der Linie 2, woraus eine Stufenhöhe für oxidiertes Rubren von 0,85 nm bestimmt werden konnte.

Durch einfache Rechnung lässt sich, mittels der theoretischen und den ermittelten Stufenhöhen für das liegende und das stehende Molekül, aus der gemessenen Stufenhöhe des oxidierten Moleküls von 0,85 nm die tatsächliche Höhe bestimmen. Es ergibt sich ein Wert von 1,03 nm, der etwas unter dem bisher angenommenen theoretischen Wert von 1,1 nm liegt. Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen die Werte jedoch überein.

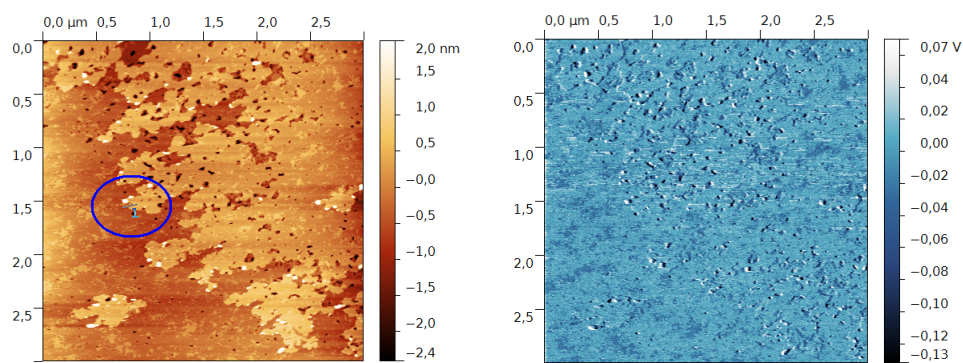
All diese Argumente lassen darauf schließen, dass es sich hier bei den hellen Bereichen im Dissipations-Bild um Bereiche bestehend aus Rubren-endoperoxid handelt.

Um dem Argument, dass es sich bei den kontrastreichen Bereichen um Adsorbate aus der Luft handelt, entgegenzuwirken, sei nochmals erwähnt, dass der Rubren-Einkristall im Ausgangszustand (Abb. 14 Abschnitt 5.1.1) keinerlei Kontrast in der Dissipation zeigte, obwohl er über mehrere Wochen bei Dunkelheit an Luft gelagert wurde.

Damit ist gezeigt, dass der Oxidationsprozess mit Luft stattfindet, jedoch mit reinem Sauerstoff nicht. Eine Erklärung dafür ist, dass z.B. das vorhandene Wasser in der Luft bzw. die  $O-H$ -Gruppen den Oxidationsprozess begünstigen. Allerdings kann dies aufgrund der Vielzahl verschiedener Stoffe in der Luft auch auf andere Effekte zurückzuführen sein. Möglicherweise ist auch die Überlagerung mehrerer Mechanismen für den Oxidationsprozess verantwortlich.

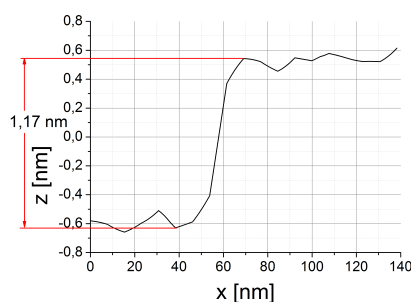
### 5.3. Metastabilität des oxidierten Zustandes

Nachdem die Aufnahmen des oxidierten Rubrens entstanden, wurde die Probe über Nacht im AFM belassen, um die Entwicklung der oxidierten Bereiche mit der Zeit zu ermitteln. Die AFM-Aufnahme in Abb. 36 entstand 14 h nach den Aufnahmen der oxidierten Filme. Es ist zu erkennen, dass bis auf die Bereiche, an denen sich Inseln aus liegenden Rubren-Molekülen befinden, kein Kontrast mehr im Dissipations-Bild zu erkennen ist. Die Messung der Stufenhöhe ergibt, dass diese wieder bei dem Wert für die nicht-oxidierten Moleküle liegt.



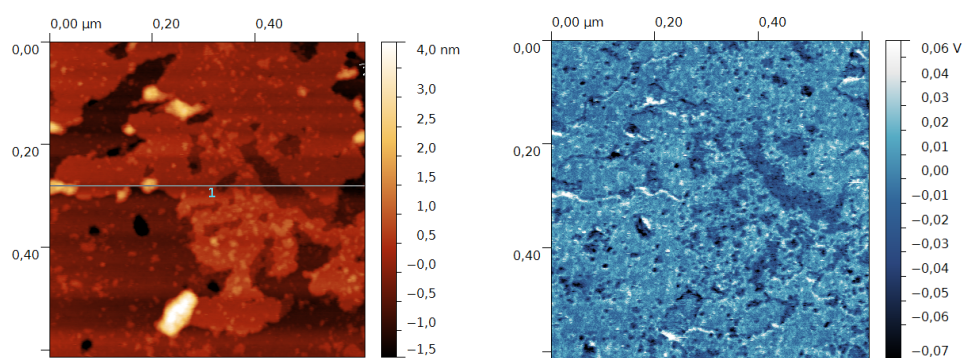
(a) Topographie-Bild.

(b) Dissipations-Bild.



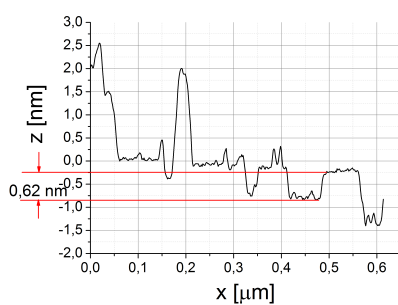
(c) Höhenprofil entlang der Linie im markierten Bereich in (a).

Abbildung 36: AFM-Aufnahme 16 h nachdem die Aufnahmen des oxidierten Rubrens entstanden.



(a) Topographie-Bild.

(b) Dissipations-Bild.



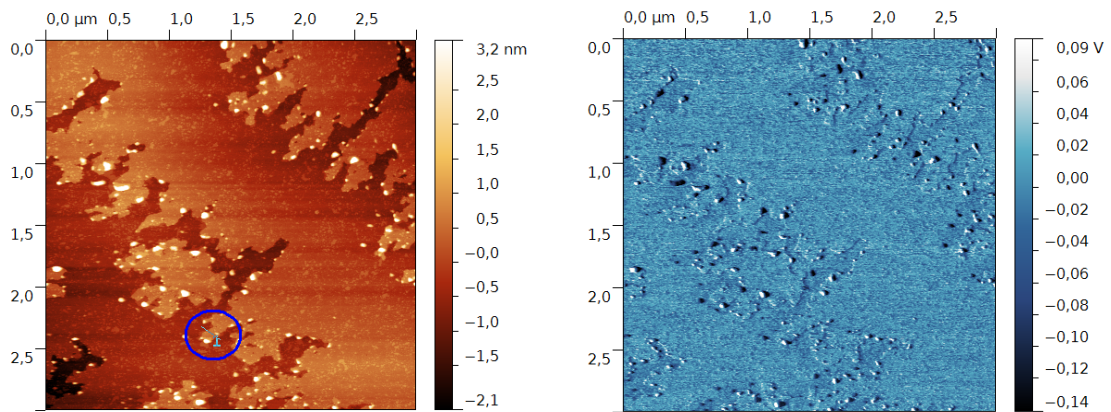
(c) Höhenprofil entlang der Linie in (a).

Abbildung 37: Vergrößerte AFM-Aufnahme zur Untersuchung des Stoffes, der weiterhin Kontrast im Dissipations-Bild zeigt.

Auch eine nähere Betrachtung wie in Abb. 37 zeigt keine Anzeichen, die auf oxidierte Bereiche hindeuten. Dies lässt darauf schließen, dass es sich beim oxidierten Rubren um einen metastabilen Zustand handelt, der mit der Zeit wieder in den energetisch günstigeren Zustand des unoxidierten Moleküls übergeht. Interessant an der näheren Betrachtung ist jedoch, dass die kleinen aus liegenden Rubren-Molekülen bestehenden Inseln sich teilweise zu Filmen ausgebildet haben, die in den Zwischenräumen der Inseln aus stehendem Rubren angelagert haben. Dies kann man aus der Stufenhöhendifferenz aus Abb. 37c schließen.

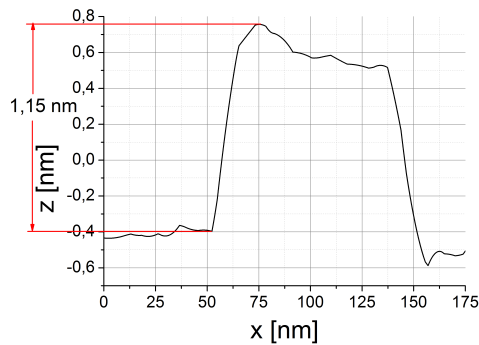
#### 5.4. Oxidationsversuch bei Dunkelheit mit Luft

Um den Prozess der Photooxidation von Rubren nun zweifelsfrei nachzuweisen, wurde in einem letzten Experiment ein weiterer Oxidationsversuch unternommen, bei dem die gleichen Bedingungen wie bei dem vorherigen Experiment herrschten. Jedoch wurde durch Verschließen der Schleusenfenster sichergestellt, dass kein Licht zur Probe gelangt. Die Probe befand sich über ein ganzes Wochenende also ca. 68 h bei diesen Bedingungen in der Schleuse.



(a) Topographie-Bild.

(b) Dissipations-Bild.



(c) Profil entlang der der Linie in (a).

Abbildung 38: AFM-Aufnahme nach versuchter Oxidation mit Luft, jedoch ohne Licht.

Wie in Abb. 38 zu erkennen gibt es keine Bereiche, in denen ein Kontrast im Dissipations-Bild zu sehen ist, der auf eine erfolgreiche Oxidation der Moleküle schließen lässt. Außerdem spricht die ermittelte Stufenhöhe dafür, dass keine Oxidation stattgefunden hat. Dies stellt zweifelsfrei fest, dass die oxidierten Bereiche aus dem vorangegangenen Experiment tatsächlich von oxidierten Rubren-Molekülen stammen und nicht auf Adsorbate aus der Luft zurückzuführen sind. Weiterhin ist damit nachgewiesen, dass es sich bei der Oxidation von Rubren tatsächlich um einen Photooxidationsprozess handelt, was bedeutet, dass die Moleküle ohne das Vorhandensein von Licht nicht in den oxidierten Zustand übergehen können.



## 6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Rubren gut mittels OMBE auf Rubren-Einkristallen wächst. Die besten Ergebnisse wurde dabei erzielt, wenn man

- nach dem Aufdampfen bei kaltem Substrat (Raumtemperatur) die Probe bei 110°C heizt oder
- das Substrat bei 90°C heizt und dabei Moleküle auf die Oberfläche aufdampft.

Weiterhin konnte herausgefunden werden, dass eine Oxidation der Moleküle mit reinem Sauerstoff nicht möglich ist. Jedoch konnte diese bei der Oxidation mittels Luft erreicht werden. Außerdem gelang der Nachweis, dass es sich bei diesem Prozess um eine Photooxidation handelt, da der Oxidationsversuch mit Luft ohne Licht keine oxidierten Bereiche aufwies. Zusätzlich konnte festgestellt werden, dass es sich bei dem oxidierten Molekül um einen metastabilen Zustand handelt, da die oxidierten Bereiche mit der Zeit wieder verschwanden und nur noch nicht-oxidiertes Rubren nachgewiesen werden konnte. Die Vermessung der Stufenhöhe von Rubren-endoperoxid ergab einen Wert von 1,03 nm der etwas kleiner ist als der in der Literatur angenommene Wert.

In weiterführenden Experimenten wäre es also zunächst interessant, die Gitterparameter von Rubren sowie Rubren-endoperoxid mittels niederenergetischer Elektronenbeugung (LEED<sup>6</sup>) genau zu bestimmen. Dies wurde zwar während dieser Arbeit bereits versucht, jedoch blieb dies aufgrund der nicht ausreichenden Kristallqualität ohne Erfolg. Weiterhin sollte man durch gezielte Experimente herausfinden, welcher Bestandteil der Luft genau für den Oxidationsprozess verantwortlich ist.

---

<sup>6</sup>engl.: low energy electron diffraction

## Literatur

- [1] E. Fumagalli, L. Raimondo, L. Silvestri, M. Moret, A. Sassella und M. Campione: *Oxidation Dynamics of Epitaxial Rubrene Ultrathin Films*. Chem. Mater. **23**, 3246–3253 (2011).
- [2] M. Campione: *Rubrene Heteroepitaxial Nanostructures With Unique Orientation*. J. Phys. Chem. C **112**, 16178–16181 (2008).
- [3] [http://www.architerials.com/wp-content/uploads/2011/11/050802\\_oled.jpg](http://www.architerials.com/wp-content/uploads/2011/11/050802_oled.jpg) [Aufgerufen am: 19.07.2012].
- [4] M. Kytka, A. Gerlach, F. Schreiber und J. Kovác: *Real-time observation of oxidation and photo-oxidation of rubrene thin films by spectroscopic ellipsometry*. Appl. Phys. Lett. **90**, 131911 (2007).
- [5] J. R. Weinberg-Wolf, L. E. McNeil, S. Liu und C. Kloc: *Evidence of low intermolecular coupling in rubrene single crystals by Raman scattering*. J. Phys. Condens. Matter **19**, 276204 (2007).
- [6] D. Hooks, T. Fritz und M. Ward: *Epitaxy and Molecular Organization on Solid Substrates*. Adv. Mater. **13**, 227–238 (2001).
- [7] S. Mannsfeld, K. Leo und T. Fritz: *Line-on-Line Coincidence: A New Type of Epitaxy Found in Organic-Organic Heterolayers*. Phys. Rev. Lett. **94** (2005).
- [8] M. Grünwald: *Organische Heteroepitaxie von PTCDA und SnPc auf einkristallinem Silber*. Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena (2011).
- [9] [http://www3.physik.uni-greifswald.de/method/afm/AFM\\_laser.gif](http://www3.physik.uni-greifswald.de/method/afm/AFM_laser.gif) [Aufgerufen am: 20.07.2012].
- [10] <http://www.ntmdttips.com/usa/standard-afm-probes/non-contact-semi-contact-probes/nsg10-15.html> [Aufgerufen am: 01.03.2012].
- [11] R. Wiesendanger: *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, Methods and Applications*. Cambridge University Press (1994).
- [12] Nanosurf AG: *easyPLL - Digital FM-Detector*, 2.5 (2003).
- [13] Nanosurf AG: *easyPLL - FM Sensor Controller*, 2.5 (2003).
- [14] R. Forker, M. Grünwald und T. Fritz: *Optical differential reflectance spectroscopy on thin molecular films*. Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem. **108**, 34–68 (2012).
- [15] <http://gwyddion.net/download.php> [Aufgerufen am: 01.03.2012].
- [16] M. Kytka, L. Gisslen, A. Gerlach, U. Heinemeyer, J. Kovác, R. Scholz und F. Schreiber: *Optical spectra obtained from amorphous films of rubrene: Evidence for predominance of twisted isomer*. J. Chem. Phys. **130**, 214507 (2009).
- [17] I. H. Maltison: *Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica*. J. Opt. Soc. Am. **55**, 1205–1208 (1965).

## Abbildungsverzeichnis

1.	Anwendungsbeispiel von Rubren in einer Organischen Leuchtdiode [3]. . . . .	1
2.	Strukturformel von Rubren [1]. . . . .	2
3.	Strukturformel von Rubren (links) und oxidiertem Rubren (rechts) [1]. . . . .	3
4.	Modell der Anordnung der oxidierten Rubren-Moleküle [1]. . . . .	3
5.	Dielektrische Funktion $\epsilon_2$ eines Rubren-Films während der Photooxidation [4]. . .	4
6.	Schematischer Aufbau eines AFM [9]. . . . .	7
7.	Vergrößerte Aufnahme des Kraftsensors zur AFM-Messung. . . . .	7
8.	Experimenteller Aufbau zur DRS-Messung [14]. . . . .	9
9.	Aufbau zur Beobachtung des Absorptionsverhaltens bei der Photooxidation von Rubren. . . . .	10
10.	Aufbau zur Beobachtung des Reflexionsverhaltens bei der Photooxidation von Rubren. . . . .	10
11.	Darstellung der Auswirkung bei der Bearbeitung mittels <i>Gwyddion</i> anhand einer AFM-Aufnahme des Rubren-Kristalls. . . . .	12
12.	Nachweis des UV-Anteils des Lichtes innerhalb der Schleuse. . . . .	14
13.	Spektrum der zur Oxidation verwendeten LED. . . . .	14
14.	AFM-Aufnahme des Rubren-Einkristalls im Ausgangszustand. . . . .	15
15.	Abschätzung der aufgedampften Schichtdicke mittels Differentieller Reflexionsspektroskopie. . . . .	16
16.	AFM-Aufnahme des Rubren-Einkristalls nach Aufdampfen von ca. 5 nm Rubren. . .	17
17.	AFM-Aufnahme nach Heizen der Probe bei 80 °C. . . . .	18
18.	AFM-Aufnahme nach Heizen der Probe bei 90 °C. . . . .	18
19.	AFM-Aufnahme nach Heizen der Probe bei 100 °C. . . . .	19
20.	Ausschnitt eines tief liegenden flachen Plateaus aus Abb.19. . . . .	19
21.	Ausschnitt eines hoch liegenden Plateaus aus Abb.19. . . . .	20
22.	AFM-Aufnahme nach Heizen der Probe bei 110 °C. . . . .	20
23.	Vergrößerter Ausschnitt aus Abb.22. . . . .	21
24.	Vergrößerter Ausschnitt des blau markierten Bereichs aus Abb.23. . . . .	21
25.	AFM-Aufnahme nach Heizen der Probe bei 120 °C. . . . .	22
26.	Aufdampfen von 5 nm Rubren mit geheizter Probe bei 110 °C. . . . .	22
27.	Aufdampfen von 5 nm Rubren mit geheizter Probe bei 90 °C. . . . .	23
28.	Vergrößerte Aufnahme einer flachen Terrasse aus Abb. 27a. . . . .	24
29.	Differentielle Reflexionsspektroskopie während des ersten Oxidationsversuchs. . .	25
30.	AFM-Aufnahme nach erstem Oxidationsversuch. . . . .	25
31.	AFM-Aufnahme nach Oxidationsversuch mit höherer Lichtintensität. . . . .	26
32.	AFM-Aufnahme nach Oxidationsversuch mit UV-Licht und reinem Sauerstoff. . .	26
33.	Vergrößerte AFM-Aufnahme des blau markierten Bereichs in Abb. 32a. . . . .	27
34.	AFM-Aufnahme nach der Oxidation mit Luft und UV-Licht. . . . .	28
35.	Vergrößerte AFM-Aufnahme des unteren markierten Bereichs aus Abb. 34. . . . .	28
36.	AFM-Aufnahme 16 h nachdem die Aufnahmen des oxidierten Rubrens entstanden. .	30
37.	Vergrößerte AFM-Aufnahme zur Untersuchung des Stoffes, der weiterhin Kontrast im Dissipations-Bild zeigt. . . . .	30
38.	AFM-Aufnahme nach versuchter Oxidation mit Luft, jedoch ohne Licht. . . . .	31
39.	Konzept-Zeichnung für den optischen Messaufbau. . . . .	35
40.	Technische Zeichnung der einzelnen Bauteile. . . . .	35
41.	Kalibrierkurve zur Temperaturkalibrierung am Fass . . . . .	36

## A. Anhang

### A.1. Technische Zeichnung zum optischen Messaufbau

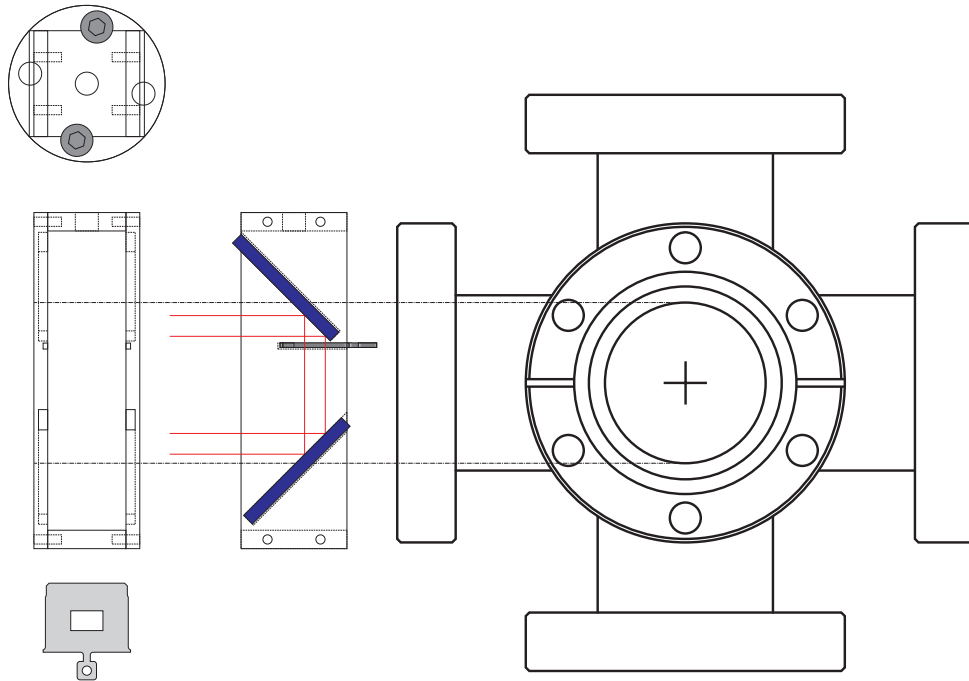


Abbildung 39: Konzept-Zeichnung für den optischen Messaufbau.

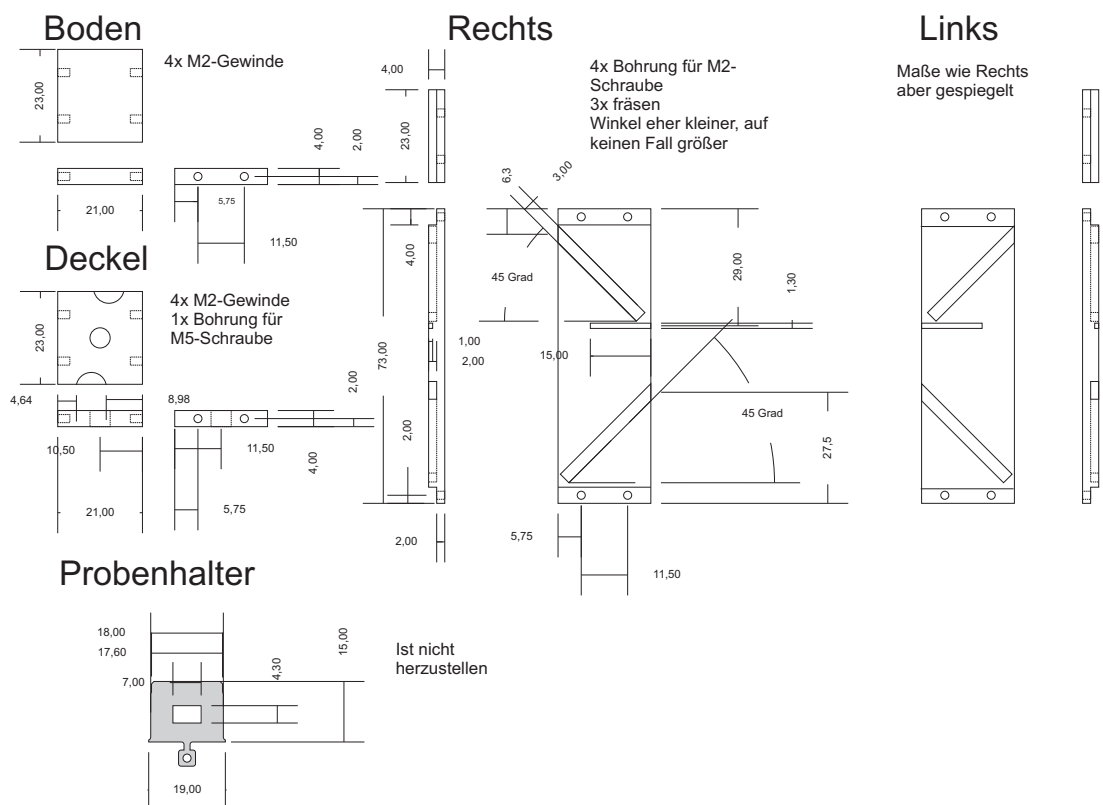


Abbildung 40: Technische Zeichnung der einzelnen Bauteile.

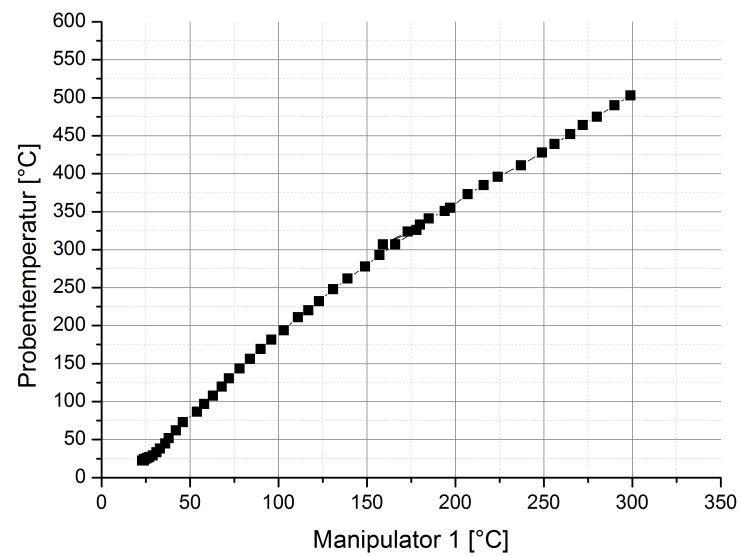
**A.2. Temperaturkalibrierung für den Heizvorgang**

Abbildung 41: Kalibrierkurve zur Temperaturkalibrierung am Fass (Manipulator 1 - Temperaturanzeige des Thermoelements, Probenoberflächentemperatur - Tatsächliche Temperatur an der Probenoberfläche).